ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.,
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN,
A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA,
T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

ACHTZIGSTER BAND

MIT 163 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1912

m.

Inhalt des achtzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 11. Juni 1912.

Seite

Ernst Jänecke, Über reziproke Salzpaare. II. Das Salzpaar $K_2Cl_2—MgSO_4$, $MgCl_2—K_2SO_4$. Mit 8 Figuren im Text 1

A. Sachanov, Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten. Mit 1 Figur im Text 13

Derselbe, Die Elektroaffinität und die Komplexbildung als Faktoren der elektrolytischen Dissociation 20

Harry Shipley Fry, Einige Anwendungen des Elektronenbegriffs der positiven und negativen Wertigkeit. IV. Fluoreszenz: Anthracen und Phenanthren. Mit 7 Figuren im Text 29

D. Tyrer, Ein Studium der Methoden zur Bestimmung der Associationsfaktoren von Flüssigkeiten 50

Fritz Weigert, Eine Quecksilberlampe für quantitative photochemische Untersuchungen im Ultraviolett. Mit 8 Figuren im Text 67

Derselbe, Über chemische Lichtwirkungen. VII. Die Ozonzersetzung im ultravioletten Licht. Mit 4 Figuren im Text 78

Dr. Laura Kovách, Das elektrische Potential des Jodcyans 107

P. H. Hofbauer, Neue Formeln zur Berechnung des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes 117

J. F. Spencer, Elektroden dritter Art. (Berichtigung.) 125

Bücherschau.

Jones, Harry, C. and W. W. Strong, A Study of the Absorption Spectra 128

Heft 2.

Ausgegeben am 25. Juni 1912.

G. Bakker, Zur Theorie der gekrümmten Kapillarschicht. Mit 1 Figur im Text. 129

Max Bodenstein u. *Franz Kranendieck*, Der Zerfall von Schwefeltrioxyd an Quarzglas. Mit 2 Figuren im Text 148

Alfred J. Lotka, Ein Fall von Autokatakinese mit oscillatorischem Verlauf. Mit 1 Figur im Text 159

Sulo Kilpi, Die Hydrolysegeschwindigkeit der Ätheramide $RO.(CH_2)_n.CO.NH_2$. 165

E. Löw, Die Schwerkraft und die Molekular- und Atomenergie der Gase . 192

J. N. Brönsted, Studien zur chemischen Affinität. VII. Doppelsalzbildung und doppelte Umsetzung. Mit 3 Figuren im Text 206

M. Centnerszwer u. *A. Petrikaln*, Über die Natur des Phosphorlichts. Mit 7 Figuren im Text 235

G. Galeotti, Dilatometrische Untersuchungen bei einigen synthetischen Prozessen. 241

251954

Seite

W. C. Bray, Geschmolzene Salze als Lösungsmittel. Die Ionisation darin gelöster Salze 251
O. Sackur, Geschmolzene Salze als Lösungsmittel. Erwiderung an Herrn W. C. Bray 254
R. Sahmen, Berichtigung 255

Bücherschau.

Smiles, S., The relations between chemical Constitution and some Physical Properties. (Text-Books of Physical Chemistry edited by Sir William Ramsay.) 256

Berichtigung 256

Heft 3.

Ausgegeben am 23. Juli 1912.

Robert Whytlaw Gray u. Sir *William Ramsay*, Das Atomgewicht des Radiums. Mit 3 Figuren im Text 257
G. Orloff, Die Kinetik chemischer Reaktionen. Mit 3 Figuren im Text . . 280
H. v. Jüptner, Verdampfungsstudien. VI. Mit 3 Figuren im Text 299
Friedrich Teltscher, Über einen Zusammenhang zwischen Molekularvolumen und Struktur (räumliche Anordnung der Atome im Molekül) fester chemischer Verbindungen. Mit 15 Figuren im Text 319
H. Bolte, Untersuchungen über die Dissociation einiger kristallwasserhaltigen Salze. Mit 6 Figuren im Text 338
Harry C. Jones, Die Absorptionsspektra von Lösungen 361
William C. Bray, Zusatzbemerkung 378
O. Sackur, Antwort 380
Otto Büry, Zur Kenntnis der Beziehung zwischen dem Atomgewicht und dem Spektrum der Alkalimetalle 381

Heft 4.

Ausgegeben am 13. August 1912.

Alfred Adler, Untersuchungen über die an passivierbaren Elektroden auftretenden periodischen Erscheinungen. Mit 11 Figuren im Text 385
H. W. Fischer und *E. Brieger*, Das Eisen im Blute. II. Teil. Eisengifte. Mit 11 Figuren im Text 412
Paul Richter, Über den Einfluss kolloidaler Substanzen auf die Überführungszahl und das Leitvermögen einiger Elektrolyte. Mit 8 Figuren im Text. 449
F. Körber, Zu Herrn Lussanas Erwiderung: Über den Einfluss von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen . . . 478
Ludwig R. Fresenius, Die Bestimmung kleiner Wasserstoffionenkonzentrationen aus der Intensität des Reststroms. Mit 6 Figuren im Text 481
Rud. Wegscheider, Eine Fehlerquelle bei der Charakterisierung chemischer Individuen 509

Heft 5.

Ausgegeben am 24. September 1912.

Seite

E. Moles u. *L. Gómez*, Über das Chromylchlorid. Mit 4 Figuren im Text . 513

E. Moles, Äthylendibromid als kryoskopisches Lösungsmittel 531

A. C. D. Rivett, Neutralsalzwirkung auf die Gefrierpunkte von Mischungen in wässeriger Lösung. Mit 5 Figuren im Text 537

H. Freundlich u. *H. Schucht*, Über das Ausfällen von Arsentrisulfidsol durch Salze der seltenen Erden 564

Bror Holmberg, Über Kationkatalyse. (II. Mitteilung) 573

Ridsdale Ellis, Die Eigenschaften von Ölemulsionen. Teil II. Beständigkeit und Grösse der Kügelchen. Mit 4 Figuren im Text 597

J. E. Enklaar, Die Neutralisationskurven und Dissociationskonstanten von Schwefelsäure und Citronensäure. Mit 4 Figuren im Text 617

A. Sachanov, Bemerkung zur Abhandlung: „Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten“ 631

M. Tichvinsky, Über fraktionierte Destillation mit Wasserdampf 632

Bücherschau.

Bädeker, K., Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern (Leitung, Thermoelektrizität, galvanomagnetische Effekte, Optik) 634

Baxter, Gregory Paul, Researches upon the Atomic Weights of Cadmium, Manganese, Bromine, Lead, Arsenic, Jodine, Silver, Chromium and Phosphorus 634

Bingham, E. C. and G. F. White, A Laboratory Manuel of Inorganic Chemistry 636

Cohn, Emil, Physikalisches über Raum und Zeit 640

Czapek, F., Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen 637

Ebert, W. u. J. Nussbaum, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Praktisch angewandter Teil 635

Findlay, A., Practical Physical Chemistry 633

Formanek, J. u. E. Grandmougin, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zweiter Teil, erste Lieferung 639

Gildemeister, E. u. Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle. Zweite Auflage von E. Gildemeister 633

Günther, P., Quarzglas. Seine Geschichte, Fabrikation und Verwendung 639

Laborde, A., Méthodes de mésure employées en radioactivité. Encyclopédie des aide-mémoires, section de l'ingénieur 636

Marc, R., Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und ihre Anwendung auf die Probleme der Mineralogie, Petrographie und Geologie 638

Mennicke, Dr. Hans, Die Metallurgie des Zinns mit spezieller Berücksichtigung der Elektrometallurgie 635

Mewes, Rudolf, Theorie und Praxis der Grossgasindustrie. I. Band, I. Hälfte: Geschichtliche Entwicklung der Prinzipien der Mechanik und Physik. — Grundgesetze der Thermodynamik 636

Poincaré, Henri, Die neue Mechanik 640

Sidgwick, N. V., The Organic Chemistry of Nitrogen 633

Spiel, H., Über die Bildung von Stickoxyden bei der stillen elektrischen Entladung im Siemensrohr 638

Heft 6.

Ausgegeben am 18. Oktober 1912.

Seite

Herbert Schiller, Über den Becquereleffekt bei komplexen Eisen- und Uransalzen. (Mit einer Anmerkung von Emil Baur.) Mit 17 Figuren im Text . . 641

Eugene C. Bingham u. *George F. White*, Fluidität und die Hydrattheorie. I. Die Viskosität von Wasser. (Vierzehnte Veröffentlichung über diesen Gegenstand.) Mit einer Figur im Text 670

G. Tammann, Über die Änderung der Eigenschaften der Metalle durch ihre Bearbeitung. Mit 2 Figuren im Text 687

James Frederick Spencer, Die Bestimmung der Löslichkeit wenig löslicher Salze mittels Elektroden dritter Art 701

Sven Odén, Physikalisch-chemische Eigenschaften der Schwefelhydrosole. Mit 8 Figuren im Text 709

G. Tammann, Das Zustandsdiagramm der Kohlensäure. Mit 5 Figuren im Text. 737

Derselbe, Die Methode der Bestimmung von *p-T*-Linien zur Feststellung von Zustandsdiagrammen. Mit 5 Figuren im Text. 743

Bücherschau.

Arrhenius, Svante, Das Schicksal der Planeten 755

Cohnheim, O., Chemie der Eiweisskörper. Dritte vollständig neu bearbeitete Auflage . . . 762

Doelter, C., Handbuch der Mineralchemie. Vier Bände mit vielen Abbildungen, Tabellen und Diagrammen 759

Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie, herausgegeben im Auftrag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft von G. Linck. 1. Band, 290 S. 2. Band, 304 S. 758

Friend, J. Newton, The Corrosion of Iron and Steel 759

Grossmann, H., Die Stickstofffrage und ihre Bedeutung für die deutsche Volkswirtschaft. Schriften des Verbandes Deutscher Diplom-Ingenieure. Nr. VIII. 757

Handovsky, H., Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweisskörper 761

Lenard, P., Über Äther und Materie. Vortrag, gehalten in der Gesamtsitzung der Heidelberger Akademie der Wissenschaften am 4. Juni 1910. 2. Aufl. 757

Mayer, Karl, Die Farbenmischungslehre und ihre praktische Anwendung. 756

Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. Gesammelt und bearbeitet im Auftrage der Deutschen Bunsen-Gesellschaft von R. Abegg, Fr. Auerbach, R. Luther. Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft. Nr. 5 760

Partington, J. Riddick, Higher Mathematics for Chemical Students 762

Planck, M., Vorlesungen über Thermodynamik. Dritte erweiterte Auflage 755

Rutherford, E., Radiumnormalmasse und deren Verwendung bei radioaktiven Messungen . 755

Wichelhaus, H., Sulfurieren, Alkalischmelze der Sulfosäuren, Esterifizieren. (Chemische Technologie in Einzeldarstellungen herausgegeben von F. Fischer. Allgemeine chemische Technologie.) 756

Über reziproke Salzpaare. II.

Das Salzpaar K_2Cl_2—$MgSO_4$, $MgCl_2$—K_2SO_4.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 12.)

Allgemeines.

In einer frühern Abhandlung[1]) ist das theoretische Verhalten der Schmelzen reziproker Salzpaare für zwei besondere Fälle auseinandergesetzt. Einer der beiden ist dann in dem Salzpaar $NaCl$—K_2SO_4; KCl—Na_2SO_4 praktisch verwirklicht[2]).

Weitere Untersuchungen dieser Art liegen bis jetzt nicht vor, obwohl sie sowohl theoretisches wie manchmal auch erhebliches praktisches Interesse besitzen.

Die reziproken Salzpaare sind im allgemeinen den Dreiphasensystemen zuzurechnen, da alle Mischungen sich aus drei Salzen herstellen lassen. Es gibt zwar vier verschiedene Salze, die aber durch eine Gleichung miteinander verknüpft sind.

Die Gesetze für Schmelzen oder, was dasselbe ist, gesättigte Lösungen, in Dreiphasensystemen sind kürzlich von Schreinemakers[3]) für den Fall ausführlich zusammengefasst, dass keine Mischkristalle auftreten, sich nur eine Flüssigkeit bildet, und der Dampf keine Rolle spielt. Hierdurch erscheint es überflüssig, die reziproken Salzpaare noch weiter theoretisch besonders zu behandeln, die den gleichen Bedingungen (keine Mischkristalle, kein Dampf) unterliegen. Man kann einfach das dort ausführlich auseinandergesetzte Verhalten auf die Schmelze reziproker Salzpaare anwenden.

Aus diesem Grunde soll auch hier nicht erst das allgemeine Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 305, 327 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 343—356 (1908).

[3]) „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre" von Bakhuis Roozeboom, 3. Heft (1911).

halten der Schmelzen reziproker Salzpaare auseinandergesetzt werden[1]), bei denen Doppelsalze mit gleichen oder auch verschiedenen Metallen und Säureradikalen vorkommen, sondern es soll gleich auf das spezielle Salzpaar $(K_2, Mg)(Cl_2, SO_4)$ eingegangen werden.

Die Resultate, die die Untersuchungen des Salzpaars $(K_2, Mg)(Cl_2, SO_4)$ ergeben haben, sind leicht zu übersehen, wenn man das Verhalten der Salzmischungen, bei denen im Schmelzfluss nur vier Salze auftreten[2]), berücksichtigt. Die Untersuchung hat ergeben, dass ausser den schon früher bekannten Salzen $(KMg)_2(SO_4)_3$ (Langbeinit) und $(KMg)Cl_3$ noch ein drittes Salz $(KMg)(ClSO_4)$ vorhanden ist. Letzteres ist wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von vier verschiedenen Radikalen von Interesse. Die Salze $(KMg)Cl_3$ und $(KMg)(ClSO_4)$ möchte ich Anhydrocarnallit und Anhydrokainit nennen, da Carnallit und Kainit die gleichen Formeln, aber mit $6H_2O$ und $3H_2O$ haben. Alle drei Salze schmelzen kongruent, so dass bei den gemischten Schmelzen Fälle vorkommen können, die bereits in den frühern Untersuchungen theoretisch genau auseinandergesetzt wurden.

Als Darstellungsform reziproker Salzpaare kann immer ein Quadrat benutzt werden. Hierbei ist es nötig, die Wertigkeit der Metalle und negativen Radikale derart zu berücksichtigen, dass alle vier Salze des reziproken Salzpaars gleichwertig sind. In dem untersuchten System hat man daher für die Darstellung als Salze $MgCl_2$, $MgSO_4$, K_2SO_4 und K_2Cl_2 anzunehmen. Die Zusammensetzung irgend einer Mischung kann dann durch die Formel $x\,Mg\,(100-x)\,K_2\,y\,SO_4\,(100-y)\,Cl_2$ angegeben werden. Sämtliche überhaupt denkbaren Mischungen werden umfasst, wenn x und y die Werte 0 bis 100 durchlaufen. Diese Darstellungsweise ist von mir mehrfach hervorgehoben worden[3]).

Geht man auf das reguläre Tetraeder zurück, das alle Mischungen von vier verschiedenen chemischen Elementen oder Radikalen (z. B. SO_4) darstellen kann, so ersieht man sofort, dass sich ein Quadrat für die Mischungen reziproker Salzpaare als Durchschnitt des Tetraeders ergibt, wenn die Ecken desselben die beiden Metalle und Säurereste mit gleicher Wertigkeit darstellen. Hierbei ist die Zusammensetzung in Molprozenten und nicht in Gewichtsprozenten auszudrücken. Würde

[1]) Eine zusammenfassende Arbeit hierüber wird in den Abhandlungen für den VIII. internationalen Kongress für angewandte Chemie in Amerika (Washington und New York) erscheinen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 306—316 (1903).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 141, 142 (1906); **71**, 1—18 (1911); Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 1559—1563 (1907); Kali **2**, 207—212 (1908); Gesättigte Salzlösungen S. 134—156, Knapp, Halle 1908.

man aber nicht Elemente oder Radikale gleicher, sondern verschiedener Wertigkeit benutzen, z. B. K, Mg, Cl und SO_4, so wäre der ebene Durchschnitt des Tetraeders, der alle Mischungen der reziproken Salzpaare umfasst, kein Quadrat. Die Figur, die dann erhalten wird, könnte man natürlich auch für die Darstellung benutzen. Ja es wäre sogar möglich, sich gleich auf Gewichtsverhältnisse zu beziehen, wobei man ein bestimmtes unregelmässiges Viereck als Darstellung erzielte. Auf die Verwendung dieser Art von Vierecken soll anderswo ausführlich eingegangen werden.

Hier soll das Quadrat zur Darstellung benutzt werden. Will man ohne Umrechnung auf Gewichtsprozente der Salze kommen, so hat man eine graphische Darstellung hinzuzunehmen, die an anderer Stelle[1]) näher auseinandergesetzt wurde.

In dem System $(K_2, Mg)(Cl_2SO_4)$ hat man also sieben verschiedene Salze, die alle ein Schmelzpunktsmaximum besitzen. Jedes der Salze hat ein bestimmtes Ausscheidungsgebiet, und es muss sich die Fläche des Quadrats derart zerlegen, dass sechs verschiedene Mischungen entstehen, die ein Gleichgewicht von Schmelze mit drei verschiedenen Salzen darstellen. Eine Anzahl derselben muss eutektischen Mischungen entsprechen, andere können Übergangspunkte darstellen.

Um festzustellen, ob Übergangspunkte, also inkongruent gesättigte Lösungen auftreten, oder ob ein derartiges System nur ternäre eutektische Mischungen besitzt, hat man nur das früher für reziproke Salzpaare auseinandergesetzte Verhalten sinngemäss zu übertragen[2]): In den Figuren 1 und 2 stellen die Punkte I, II, III und IV irgendwelche Salze dar, von denen angenommen wird, dass ihre Ausscheidungsgebiete

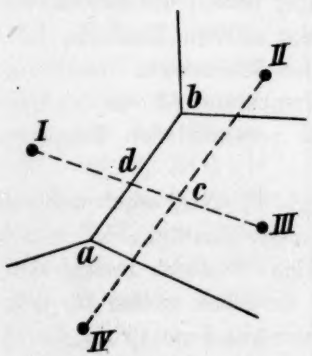


Fig. 1.

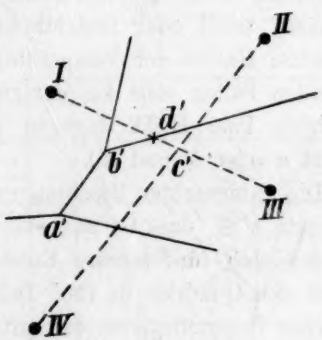


Fig. 2.

[1]) Über den Konversionssalpeter, Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 1—18 (1911); Metallurgie 1912 (im Druck).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 306—315 (1908).

zusammenstossen. Die beiden Figuren stellen dann die beiden Möglichkeiten dar, die auftreten können, wenn alle vier Salze ein Schmelzpunktsmaximum haben. Irgend ein Paar der gegenüberliegenden Salze muss ein stabiles Salzpaar darstellen, d. h. es muss eine Reihe geschmolzener Salzlösungen geben, die gleichzeitig beide Salze als Bodenkörper besitzen. In den Figuren ist I, III das stabile Paar, und die Mischungen auf ab und $a'b'$ sind die Schmelzen, die gleichzeitig beide als Bodenkörper enthalten.

Fig. 2 unterscheidet sich von 1 dadurch, dass beide Punkte a' und b' auf einer Seite der Verbindungslinie liegen. Mischung b' ist dann eine inkongruent gesättigte Schmelze oder Lösung, während die andern drei, a', a und b, eutektische Mischungen sind: Mischung b' gibt das Gleichgewicht mit den drei Salzen I, II und III an, kann aber nicht aus einer Mischung dieser hergestellt werden.

Um nun in einem bestimmten Falle zu entscheiden, ob der Fall 1 oder 2 vorliegt, ist es nur nötig, die Mischung, die auf die auf der Verbindungslinie I, III—II, IV liegt, in bezug auf ihre Abkühlungskurve genau zu untersuchen. Im Fall 1 hat man eine Verzögerung (Ausscheidung von Salz III) und ein eutektisches Halten (Ausscheidung von I und III gemeinsam bei d); im Fall 2 hat man dagegen zweimalige Verzögerung bei c' bis d' (Ausscheidung von III) und d' bis b' (Ausscheidung von III und II gemeinsam) und Halten beim Umwandlungspunkt b' (Ausscheidung von I bei der Reaktion $b' + \mathrm{II} = \mathrm{I} + \mathrm{III}$ bis zum Verschwinden von II).

Eine weitere Verfolgung der Mischungen auf den Linien I, III II, IV kann dann leicht Aufschluss darüber geben, welches der beiden Salzpaare stabil oder instabil ist: Bei der stabilen Mischung I, III ist das letzte Halten der Temperatur bei allen Mischungen von I und III in beiden Fällen stets bei der gleichen Temperatur (d oder b'), bei dem instabilen Paar II, IV dagegen bei zwei verschiedenen Temperaturen (b und a oder b' und a').

Die untersuchten Mischungen $(K_2—Mg)(Cl_2—SO_4)$ ergaben folgendes. Es zeigte sich, dass es nur eine inkongruent gesättigte Schmelze gibt, während sich fünf ternäre Eutektika bilden. Dadurch zerlegt sich das Gebiet des Quadrats in fünf Teile. Vier derselben stellen für sich ein einfaches Dreistoffsystem dar mit einem ternären Eutektikum, das fünfte bezieht sich auf das Ausscheidungsgebiet der vier Salze, die einen ternären Übergangspunkt und ein Eutektikum besitzen. Jedes der fünf Gebiete enthält die neue Verbindung $KMgClSO_4$. Die Fig. 5 zeigt ihre Verbindung in dem Quadrate.

Die vier binären Systeme.

Von den vier binären Systemen waren bis jetzt drei bekannt. Die Mischungen K_2SO_4—$MgSO_4$ wurde von Nacken[1]) untersucht. Die Verbindung $(KMg)_2(SO_4)_3$, der Langbeinit, bildet mit $MgSO_4$ und K_2SO_4 zwei Eutektika. αK_2SO_4, das oberhalb 595° das beständigere Salz ist, soll Mischkristalle in beschränktem Masse auf Zusatz von $MgSO_4$ bilden, βK_2SO_4 dagegen nicht. Das System K_2SO_4—K_2Cl_2 wurde von mir untersucht[2]). Es bildet sich ein Eutektikum aus. Das dritte System KCl—$MgCl_2$ untersuchte Menge[3]). Er glaubte, ausser dem Doppelsalze $KMgCl_3$ noch das Salz K_2MgCl_4 gefunden zu haben. Letzteres sollte ein geringes Schmelzpunktsmaximum besitzen. Rechnet man aber seine Zahlen auf die Moleküle K_2Cl_2 und $MgCl_2$ statt KCl und $MgCl_2$ um, so erhält man folgende Werte:

Mol-% K_2Cl_2	0	5·0	8·5	15·6	23·5	27·2	28·5	30·2
Erste Verzögerung	711	684	651	609	527	—	475	479
Eutektisches Halten	—	468	470	472	475	473	470	473
Mol-% K_2Cl_2	31·6	36·9	37·9	41·5	46·3	50·0	51·6	52·9
Erste Verzögerung	485	484	486	464	446	—	449	474
Eutektisches Halten	478	432	436	433	431	437	423	427
Mol-% K_2Cl_2	55·9	59·0	65·6	75·2	86·2	97·2	100	
Erste Verzögerung	512	561	616	697	740	752	776	
Eutektisches Halten	426	427	426	425	426	426	—	

Werden diese Zahlen graphisch dargestellt, so erhält man die Fig. 3. Man erkennt, dass hiernach zu der Annahme einer Verbindung K_2MgCl_4 durchaus keine Veranlassung vorliegt. Neu zu untersuchen war das System $MgSO_4$—$MgCl_2$. Es zeigte sich, dass dieses gleich K_2SO_4—K_2Cl_2 ein Eutektikum aufwies. Gefunden wurden folgende Werte:

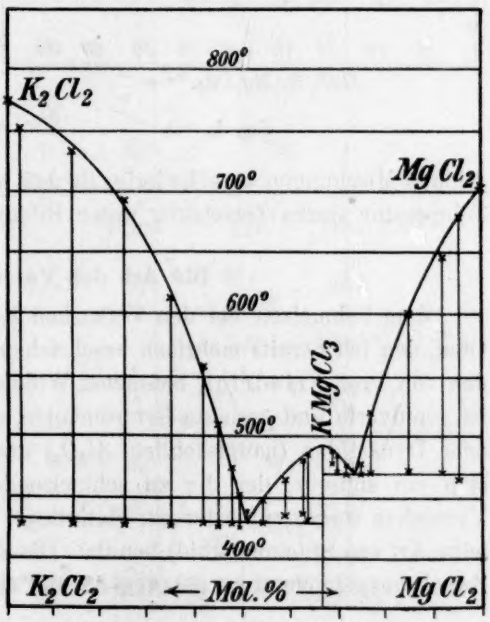


Fig. 3.

[1]) Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1907.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 343 (1908).

[3]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **72**, 173 (1911).

Tabelle 1.

Versuchsnummer	19	17	11	9	8	6	5	4
Mol-% $MgCl_2$	0	40	50	60	70	80	90	100
Erste Verzögerung	1185	1040	950	908	808	—	708	703
Eutektisches Halten	—	650	673	664	667	667	667	—

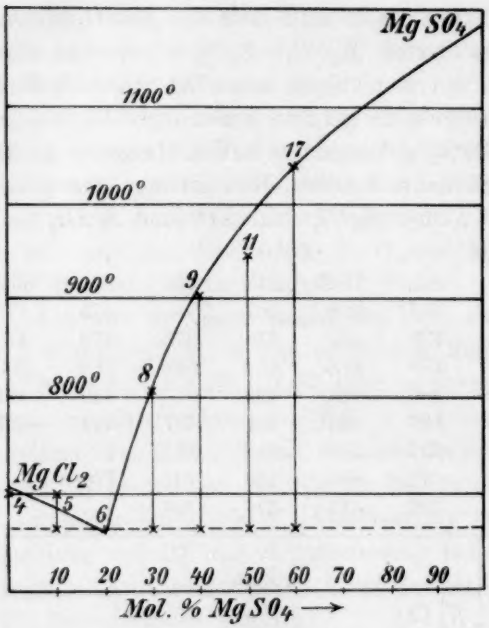


Fig. 4.

Ausser dem Schmelzpunkt 1185° wurde für $MgSO_4$ bei andern Versuchen 1132 und 1145° gefunden. Die verschiedenen Zahlen sind auf teilweise Zersetzung zurückzuführen. Als bester Wert wurde der Maximalwert 1185° angenommen, bei dem auch die Haltezeit die längste war. Es wurde auch bei dem Schmelzpunkt 1132° eine zweite Verzögerung bei 1008° beobachtet, die vielleicht der Mischung mit MgO zukommt. Trägt man die Werte graphisch auf, so erhält man Fig. 4. Die Beobachtung bei $MgSO_4$-reichen Mischungen ist schwierig, da bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur starke Zersetzung unter Bildung MgO eintritt.

Die Art der Versuche.

Zum Schmelzen bei den Versuchen benutzte ich einen elektrischen Ofen, den ich bereits mehrfach beschrieben habe[1]). Der Ofen ist ähnlich den von Prof. Friedrich benutzten Widerstandsöfen. Widerstandsmasse ist gepulverte und gesiebte Retortenkohle, die einen Tiegel aus Magnesit oder Dynamidon (hauptsächlich Al_2O_3) umgibt. In dem Tiegel befindet sich ein anderer, der die zu schmelzenden Salze aufnimmt. Bei den Versuchen wurde entweder ein Platintiegel oder ein Tiegel aus Silundum (eine Art von Siliciumcarbid) benutzt. Die Silundumtiegel sind für diesen Zweck ausgezeichnet zu gebrauchen und ersetzen das Platin vollständig.

[1]) Metallurgie VIII, 597—608 (1911); Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 214 (1911).

Die eine im Handel erhältliche Grösse ist auch gerade die richtige (Inhalt ca. 20 ccm). Bei Temperaturen über 1000° scheint das Silundum das schmelzende Sulfat teilweise zu reduzieren unter Bildung von CO oder CO_2. Man ersetzt es daher bei den $MgSO_4$-reichen Mischungen besser durch einen Platintiegel.

Die Messung der Temperatur geschah mit einem Platin-Platinrhodiumelement, indem die zweite Lötstelle auf 100° gehalten wurde. Einzelne Schmelzen wurden nach dem Versuche analysiert und zeigten nur geringe Abweichung von dem Mischungsverhältnis der zusammengebrachten Salze. Als Ausgangsmaterialien wurden Salze von Kahlbaum benutzt. $MgCl_2$ und $MgSO_4$ hatten einen geringen Gehalt an MgO.

Es wurden absichtlich nur so viel Versuche gemacht, dass das Verhalten aller Mischungen gerade zu übersehen war. Die Isothermen, die aus den Versuchen interpoliert sind, können daher in Wirklichkeit zum Teil etwas anders verlaufen. Die Untersuchung ist eben als Typus behandelt, da sich noch Hunderte von Salzpaaren finden werden, die ihm in vieler Beziehung ähnlich sind.

Besonders wichtig bei diesen Versuchen an reziproken Salzpaaren ist die Auffindung neuer Salze.

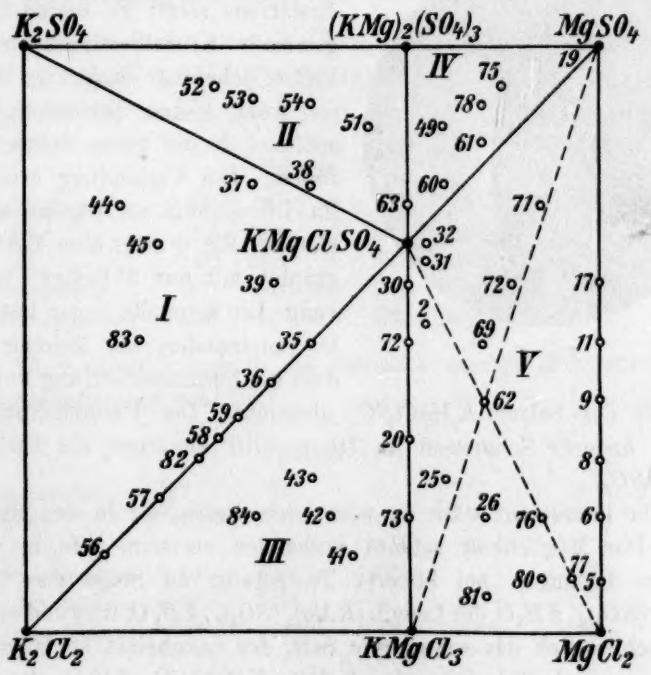


Fig. 5.

Die an $MgSO_4$ reichen Mischungen zersetzen sich bei Erhitzung auf höhere Temperaturen, ihre Abkühlungskurven zeigen daher auch gewisse Unregelmässigkeiten. Bei der Beurteilung der verschiedenen Abkühlungskurven wurde besonderer Wert auf die letzten Haltezeiten gelegt, da hierdurch die Gebiete mit gleichem Eutektikum (oder Übergangspunkt) am besten zu bestimmen sind.

Das Salz $KMgClSO_4$.

Von besonderm Interesse ist das neue Salz $(KMg)(ClSO_4)$. Es hat einen kongruenten Schmelzpunkt bei etwa 920°. Es ist schwierig, das Salz vollständig rein zu erhalten, da beim Erhitzen der Salze KCl und $MgSO_4$ bis zum Zusammenschmelzen stets Zersetzung eintritt und auch $MgSO_4$ an und für sich nicht chemisch rein ist. Der Schmelzpunkt wurde daher aus Nachbarwerten interpoliert. Am besten erhält man das Salz, wenn man die richtige Mischung der Salze fein pulvert und im zugedeckten Porzellantiegel vor dem Gebläse schmilzt. Die Temperatur kann hierbei nicht so hoch steigen, dass in grösserm Masse Zersetzung eintritt. Man erhält so eine fast klare Schmelze, die ein schönes Bild des Erstarrens zeigt: Es bilden sich von gewissen Kristallisationszentren aus kleine, scheinbar dreieckige Kristalle — wohl kleine Tetraeder —, die schliesslich die ganze Schmelze ausfüllen. Die Verbindung erwies sich im Dünnschliff als regulär krystallisierend. Fig. 6 zeigt eine Mikrophotographie mit nur 35facher Vergrösserung. Die Krystalle liegen fast lückenlos aneinander, ein Zeichen dafür, dass die Zusammensetzung nur wenig von der des Salzes $KMgClSO_4$ abweicht. Die Untersuchung einer Anzahl anderer Schmelzen im Dünnschliff bestätigte die Verbindung $KMgClSO_4$.

Fig. 6.

Sehr interessant wäre es, wenn sich dieses Salz in den Kalilagern fände. Die Möglichkeit scheint vorhanden zu sein. Wie in den gesättigten Lösungen bei höherer Temperatur an Stelle des Schönits, $(KMg)_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, der Leonit, $(KMg)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, tritt und an dessen Stelle schliesslich das wasserfreie Salz, der Langbeinit, so könnte auch für das wasserhaltige Salz, den Kainit, $KMgClSO_4 \cdot 3H_2O$, das wasser-

freie Salz, der „Anhydrokainit", treten. Der Name Anhydrokainit soll nur bedeuten, dass das Salz seiner chemischen Formel nach sich von dem Kainit durch den Mangel an Kristallwasser unterscheidet. Die Salze stehen sich kristallographisch vollständig fern. Nach den Untersuchungen van 't Hoffs verschwindet der Kainit bei 83° als Bodenkörper der gesättigten Lösungen. In Analogie mit andern Salzen könnte schon unterhalb dieser Temperatur das Anhydrid auftreten. Wenn das Salz von van 't Hoff nicht gefunden wurde, so ist es möglich, dass hieran Verzögerungen bei seiner Bildung schuld sind, die durch den komplexen Charakter des Salzes und seiner verhältnismässig hohen Mittelvalenz 1·5 begründet sind. Da das Salz regulär kristallisiert, liesse es sich im Kalilager verhältnismässig leicht auffinden.

Auch $KMgCl_3$ tritt wohl bei höherer Temperatur an Stelle von Carnallit als Bodenkörper auf. Das von van 't Hoff und Meyerhoffer angegebene Löslichkeitsdiagramm der Salzmischungen $KCl.MgCl_2$ ist daher bei höhern Temperaturen möglicherweise noch anders[1]).

Die einzelnen Zustandsfelder.

Fig. 5 gibt die Verteilung der Zustandsfelder und die untersuchten Mischungen an.

I. Salzmischungen K_2Cl_2—K_2SO_4—$KClMgSO_4$.

Auf der Linie K_2Cl_2—$KClMgSO_4$ wurden folgende Mischungen untersucht, die ein binäres Eutektikum bei 665° anzeigen.

Tabelle 2.

Versuchsnummer	56	57	82	58	59	36	35	Durchschn.-Temp. des Eutektikums
Mol-% *Mg*	13·3	23·3	30	33·3	36·8	43·3	50	
Mol-% SO_4	13·3	23·3	30	33·3	36·7	43·3	50	
Erste Verzögerung	727°	697°	687°	—	705°	715°	790°	
Eutektische Haltezeit	655°	653°	665°	662°	657°	675°	672°	665°

Die Mischungen innerhalb des Dreiecks ergaben eine eutektische Erstarrungstemperatur von 605°.

Tabelle 3.

Versuchsnummer	37	44	45	83	39	Durchschn.-Temp. des Eutektikums
Mol-% *Mg*	40	17	23	20	43	
Mol-% SO_4	77	73	67	50	60	
Erste Verzögerung	700°	838°	763°	—	705°	
Zweite Verzögerung	680°	790°	—	675°	670°	
Eutektische Haltezeit	605°	603°	605°	608°	610°	605°

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 64 (1899).

II. Salzmischungen K_2SO_4—$(KMg)_2(SO_4)_3$—$KMgClSO_4$.

Untersucht wurden folgende Mischungen:

Tabelle 4.

Versuchsnummer	52	53	54	38	51	
Mol-% *Mg*	33	40	50	50	60	Durchschn.-Temp. des Eutektikums
Mol-% SO_4	93	92	90	77	87	
Erste Verzögerung	735°	670°	787°	775°	852°	
Zweite Verzögerung	655°	—	660°	672°	665°	
Eutektische Haltezeit	620°	620°	618°	623°	605°	620°

Die zweiten Haltezeiten der Mischungen 37 und 38 bei 680 und 672°, die besonders deutlich waren, lassen auf eine eutektische Temperatur von 680° zwischen K_2SO_4 und $KMgClSO_4$ schliessen. Die Mischungen 39, 45, 44, 52 und 53 zeigen auch noch mehr oder weniger scharf eine Verzögerung zwischen 560—565°, die auf die Umwandlung von K_2SO_4 zurückzuführen ist.

III. Salzmischungen K_2Cl_2—$KMgCl_3$—$KMgClSO_4$.

Untersucht wurden folgende Mischungen:

Tabelle 5.

Versuchsnummer	84	43	42	41	
Mol-% *Mg*	40	50	53	57	Temp. des Eutektikums
Mol-% SO_4	20	27	20	13	
Erste Verzögerung	645°	620°	548°	512°	
Eutektische Haltezeit	418°	418°	418°	418°	418°

Auf der Grenzlinie fand sich eine binäre eutektische Schmelztemperatur $KMgCl_3$—$(KMg)_2(SO_4)_3$ von 435°.

Tabelle 6.

Versuchsnummer	30	72	20	73	
Mol-% *Mg*	66·7	66·7	66·7	66·7	Durchschn.-Temp. des Eutektikums;
Mol-% SO_4	60	50	33·3	20	
Erste Verzögerung	907°	863°	753°	660°	
Eutektische Haltezeit	435°	420°	433°	435°	435°

IV. Salzmischungen $(KMg)_2(SO_4)_3$—$KMgClSO_4$—$MgSO_4$.

Bei den Mischungen in diesem Dreieck trat beim Schmelzen Zersetzung auf. Mischung 63 zeigte eine Verzögerung bei 920° und eine lange Haltezeit (ca. 2 Minuten) bei 885°, weshalb diese Temperatur als eutektische Temperatur zwischen $KMgClSO_4$ und $(KMg)_2(SO_4)_3$ angenommen wurde.

In dem Dreieck wurden untersucht:

Tabelle 7.

Versuchsnummer	60	49	61	48	75	
Mol-% Mg	73	73	80	80	83	Temp. des Eutektikums
Mol-% SO_4	77	87	85	90	93	
Erste Verzögerung	870°	835°	885°	890°	915°	
Zweite Verzögerung	—	—	865°	—	—	
Eutektische Haltezeit	845°	805°	845°	810°	805°	845°

Als eutektische Haltezeit wurde 845° angenommen, da Versuch 61 besonders deutlich war. Als Temperatur des Eutektikums zwischen $MgSO_4$ und $KMgClSO_4$ wurde aus der zweiten Verzögerung von 61 der Wert 870° angenommen.

V. Salzmischungen: $MgSO_4$—$MgCl_2$—$KMgCl_3$—$KMgClSO_4$.

Die Schmelzen in diesem Viereck lassen auf eine Übergangstemperatur bei 460° und eine eutektische Temperatur bei 418° schliessen (vgl. Tabelle 8, S. 12).

Die Resultate lassen eine Zerlegung des Vierecks in zwei Dreiecke nicht zu, daher ist es notwendig, einen ternären Übergangspunkt und ein Eutektikum anzunehmen.

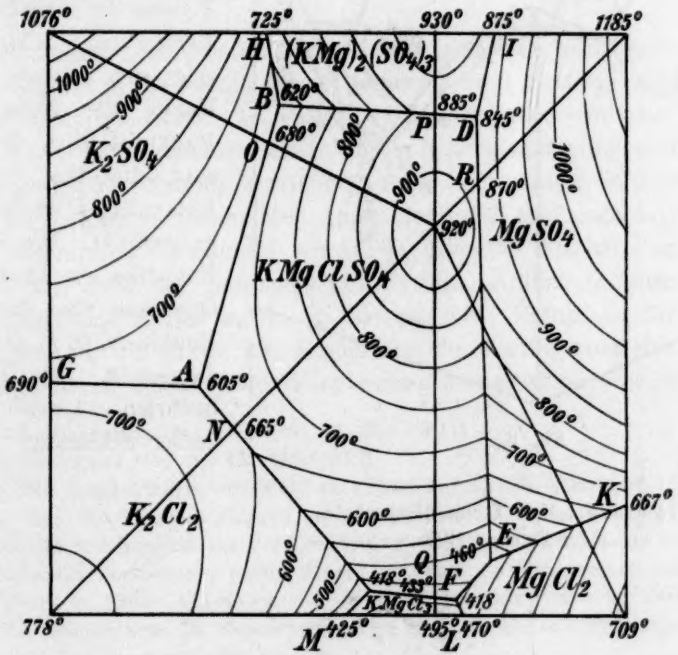


Fig. 7.

Tabelle 8.

Versuchsnummer	71	32	31	72	2	69	62	78	76	25	26	77	80	81
Mol-% *Mg*	90	70	70	85	70	80	80	97	90	73	80	95	90	80
Mol% SO_4	73	67	63	60	53	50	40	20	20	27	20	5	90	7
Erste Verzögerung	885°	918°	910°	920°	797°	853°	800°	665°	600°	695°	575°	578°	590°	497°
Zweite Verzögerung	800°	—	—	735°	—	737°	—	625°	—	—	—	—	460°	475°
Dritte Verzögerung	—	—	—	—	—	—	465°	450°	455°	447°	460°	458°	445°	—
Eutekt. Haltezeit	408°	—	—	425°	—	425°	422°	—	—	418°	—	—	—	420°

Zusammenfassung zu einem Gesamtbilde.

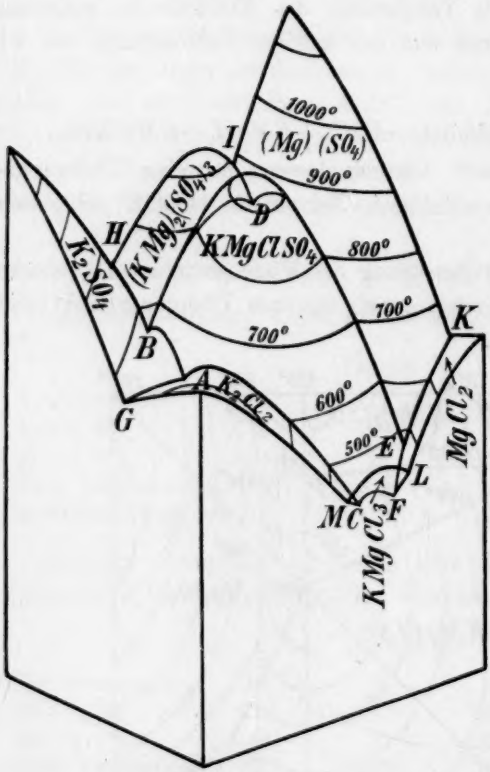


Fig. 8.

Die erhaltenen Resultate wurden in der Art zusammengefasst, wie es Fig. 7 zeigt. Die Isothermen sind möglichst genau interpoliert, ebenso die eutektischen Punkte. Das Bild lässt sich auch räumlich darstellen, wie dieses in Fig. 8 geschehen ist. Die Bezeichnung in beiden Figuren ist dieselbe. Die Verbindung $KMgClSO_4$ zeigt sich deutlich in der Kuppe der Figur. Die Punkte *A*, *B*, *C*, *D* und *F* sind die fünf ternären Eutektika; *E* ist der Übergangspunkt. Die binären Eutektika im Innern des Quadrates sind durch die Punkte *N*, *O*, *P*, *Q* und *R* dargestellt. Die Figuren bedürfen sonst weiter keiner Erklärung.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule.
Im Februar 1912.

Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten.

Von

A. Sachanov.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 12.)

In meinem Aufsatze über: „Leitfähigkeit in Essig- und Propionsäure“[1]) sprach ich die Vermutung aus, dass es einen Zusammenhang gibt zwischen den anomalen Veränderungen der Leitfähigkeit mit Verdünnung und den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel. Das Ziel dieser und folgender Arbeiten ist, zu beweisen, dass die Verringerung der Molarleitfähigkeit mit der Verdünnung wirklich für Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten und geringen dissociierenden Kräften charakteristisch ist; ferner, dass solche wechselseitige Beziehungen mit bestimmten Begriffen über elektrolytische Dissociation in Verbindung stehen.

Diejenigen Lösungsmittel, in welchen man eine Verringerung der Molarleitfähigkeit beobachtet, kann man in zwei ziemlich scharf getrennte Gruppen teilen. In einigen Lösungsmitteln wird die Molarleitfähigkeit aller gelösten Stoffe, ihrer Individualität ungeachtet, bei zunehmender Verdünnung verringert. So z. B. in Anilin ist diese Anomalie bei allen erforschten Salzen: Ammoniumjodid, Anilinsalzen, Lithiumjodid, Silbernitrat beobachtet worden[2]). Dieselbe Erscheinung beobachten wir auch bei Lösungen von Pyridin, Anilin, Lithiumbromid, Zinkbromid und vielen andern in Essigsäure[3]). Darum ist für solche Lösungsmittel, wie Anilin und Essigsäure, die Verringerung der Molarleitfähigkeit mit aufsteigender Verdünnung ebenso charakteristisch, wie

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 534 (1911).

[2]) Sachanov, loc. cit. **42**, 683 (1910).

[3]) Die Beobachtungen von Walden [Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 157 (1906)] zeigen, dass die Molarleitfähigkeit sehr verdünnter Lösungen von Tetraäthylammoniumjodid in Essigsäure mit der Verdünnung vergrössert wird. Meine noch nicht veröffentlichten Forschungen weisen darauf hin, dass die Verringerung der Molarleitfähigkeit in vielen Fällen nur bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung stattfindet, sodann aber die Molarleitfähigkeit, wenn sie ihr Minimum erreicht hat, bei grosser Verdünnung wieder zunimmt.

z. B. für Wasser die Zunahme derselben Funktion mit Verdünnung der Lösung.

Anderseits sind die Veränderungen der Leitfähigkeit der Lösungen in vielen Lösungsmitteln im allgemeinen normal, aber bei einigen gelösten Stoffen wird mit Verdünnung eine Verringerung der Molarleitfähigkeit beobachtet. Z. B. die Veränderungen der Leitfähigkeit vieler Lösungen in Isoamylalkohol sind normal, dagegen wird die Molarleitfähigkeit der Lösungen von Chlorwasserstoff mit steigender Verdünnung verringert[1]). Ferner in Acetonitril zeichnen sich unter vielen normalen Veränderungen der Leitfähigkeit der Lösungen[2]) die Dimethylpyronatlösungen von Tribromessigsäure aus, in welchen die Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung ebenfalls verringert wird[3]).

Zu den Lösungsmitteln dieser zweiten Gruppe werden wir im folgenden Aufsatze zurückkehren, hier wollen wir nur die Lösungsmittel der ersten Gruppe prüfen, in welchen sich die Molarleitfähigkeit, ungeachtet der Individualität des gelösten Stoffs, mit zunehmender Verdünnung verkleinert.

In der ersten Reihe der folgenden Tabelle sind alle bisher bekannten Lösungsmittel der ersten Gruppe angeführt, welche die anomalen Veränderungen der Leitfähigkeit aufweisen, in der zweiten Reihe stehen die Dielektrizitätskonstanten dieser Lösungsmittel und in der dritten diejenigen gelösten Stoffe, deren Molarleitfähigkeiten in dem entsprechenden Lösungsmittel bestimmt worden sind.

Schwefelwasserstoff (flüssig)[4])	10·2[5])	$(C_2H_5)_3HNCl$ u. a., Säuren, Alkohole und andere organische Verbindungen
Chlorwasserstoff[4]) „	?	
Bromwasserstoff[4]) „	?	
Jodwasserstoff[4]) „	?	
Benzol[6])	2·26	Salze von Dimethylpyron mit CCl_3CO_2H, CBr_3CO_2H
Äthylbromid[6])	8·9	
Chloroform[6])	4·95	
Äthyläther[7])	4·19	$AsBr_3$, H_3PO_4, HCl

[1]) Kablukov, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 429 (1889).

[2]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 158 (1906); Dutoit u. Friderich, Bull. soc. chim. **19**, 321 (1898).

[3]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4194 (1901).

[4]) Steele, Mc Intosh u. Archibald, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 129 (1906); Archibald, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 665 (1907); **29**, 1416 (1907).

[5]) Magri, Atti [5] **16**, I, 518 (1907).

[6]) Plotnikow, Untersuchungen über nichtwässerige Lösungen (in russischer Sprache), Kiew 1908.

[7]) Plotnikow, loc. cit.; Kablukov, loc. cit.

Äthylamin[1])	6·17	$AgNO_3$, $LiCl$, NH_4Cl
Amylamin[2])	4·5	$AgNO_3$, $FeCl_3$, CdJ_2
Anilin[3])	6·85	$AgNO_3$, NH_4J, LiJ, $C_6H_5NH_2 . HBr$ u. a.
Methylanilin[3])	5·93	$C_6H_5NH_2 . HBr$, $C_5H_5N . HBr$
Dimethylanilin[3])	4·48	$C_6H_5NH_2 . HBr$, $C_5H_5N . HBr$
Essigsäure[4])	6·46	$LiBr$, CaJ_2, $ZnBr_2$, $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N u. a.
Propionsäure[4])	3·15	$LiBr$, $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N u. a.
Amylacetat[5])	4·79	CaJ_2, ZnJ_2
Piperidin[6])	4·3—5·8[7])	$AgNO_3$

Die Dielektrizitätskonstanten für flüssigen Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff sind bis jetzt noch nicht bestimmt, aber alle erhaltenen Daten sprechen dafür, dass sie klein sind. Die Untersuchungen von Beckmann und Waentig[8]) weisen darauf hin, dass viele organische Verbindungen in diesen Lösungsmitteln (auch im Schwefelwasserstoffe) associiert sind, was im allgemeinen den Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten eigen ist. Anderseits ist nach den Forschungen von Mc Intosh, Archibald und Steele[9]) der Charakter dieser Lösungsmittel, besonders von Jodwasserstoff, derselbe, wie auch bei Schwefelwasserstoff, dessen Dielektrizitätskonstante von Magri bestimmt wurde und gleich 10·2 ist[10]).

Schwefelsäure[11]) ist in dieser Tabelle nicht aufgenommen, obschon in den meisten Fällen die Molarleitfähigkeit der Lösungen in diesem Lösungsmittel mit steigender Verdünnung verringert wird. Walden weist darauf hin, dass die Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösungen in Schwefelsäure immer mit einem Fehler behaftet ist[12]). Die Schwefelsäure ist eben ein sehr guter Elektrolyt, und ihre spezifische Leitfähigkeit ist gewöhnlich nicht kleiner, sondern häufig bedeutend grösser, als die

[1]) Shinn, Journ. phys. chem. **11**, 537 (1907).

[2]) Kahlenberg u. Ruhoff, Journ. phys. chem. **7**, 254 (1903).

[3]) Sachanov, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 683 (1910).

[4]) Sachanov, loc. cit. **43**, 526 (1911).

[5]) Sachanov, loc. cit. **42**, 1363 (1910).

[6]) Lincoln, Journ. phys. chem. **3**, 470 (1899).

[7]) Schlundt, Journ. phys. chem. **5**, 503 (1901); Ladenburg Elektr. Zeit. 7, 815 (1901).

[8]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **67**, 17 (1910).

[9]) Loc. cit.

[10]) Es ist zu bemerken, dass die Molarleitfähigkeit einiger Lösungen in flüssigem Chlorwasserstoffe mit steigender Verdünnung vergrössert wird (Archibald, loc. cit.). Darum unterliegt die Aufnahme dieses Lösungsmittels in der oben aufgestellten Tabelle Bedenken.

[11]) Walden, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 383 (1901).

[12]) Walden, loc. cit. S. 386.

spezifische Leitfähigkeit des in ihr gelösten Salzes. Diese, folglich auch die Molarleitfähigkeit des Salzes, wird berechnet mit der Voraussetzung, dass die direkt bestimmte Leitfähigkeit der Lösung der Summe der Leitfähigkeiten der Schwefelsäure und des gelösten Salzes gleich ist. Dass diese Voraussetzung unwahrscheinlich ist, geht schon aus den Beobachtungen an wässerigen Lösungen hervor, obschon die Leitfähigkeit des Wassers sehr gering im Vergleich mit der Schwefelsäure ist. Ferner zeigen die Beobachtungen von Kohlrausch[1]), dass die Leitfähigkeit der Schwefelsäure stark herabgesetzt wird durch geringen Zusatz von Wasser, so dass man die Leitfähigkeit der Schwefelsäure nicht als etwas Konstantes und von der Konzentration und auch Individualität des in ihr gelösten Stoffs Unabhängiges betrachten kann. Endlich zeigten auch die spätern Forschungen von Bergius[2]), die übrigens auch auf dieser willkürlichen Voraussetzung beruhen, dass die Molarleitfähigkeit sehr konzentrierter Lösungen von schwefelsaurem Kalium bedeutend kleiner ist als die der verdünnten. Denjenigen Lösungen, welche diese Anomalie charakterisiert, ist gerade das Gegenteil eigen; eine starke Vergrösserung der Molarleitfähigkeit in konzentrierten Lösungen. Diese Erwägungen führen zu dem Schluss, dass den Anomalien, die wir in der Schwefelsäure beobachten, gar nicht die Ursachen zugrunde liegen, welche anomale Veränderungen der Leitfähigkeit der in der Tabelle genannten Lösungsmittel hervorrufen. Wahrscheinlich kommen diese Anomalien in Schwefelsäure durch falsche Berechnung der Leitfähigkeit zustande.

In die oben aufgestellte Tabelle ist auch Quecksilberchlorid nicht aufgenommen, obgleich die Molarleitfähigkeit der untersuchten Salze in diesem Lösungsmittel mit steigender Verdünnung regelmässig verkleinert wird[3]). Aber bei der hohen Temperatur dieser Messungen (282°) scheinen diese Salze in geschmolzenem Zustande sich zu befinden.

Wenn wir jetzt, nach diesen Bemerkungen, zur Tabelle zurückkehren, so kann der Zusammenhang zwischen der Verkleinerung der Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung und der kleinen Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel kaum einem Zweifel unterliegen.

Alle Lösungsmittel, für welche diese Anomalie charakteristisch ist, gehören zu den Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten und geringen dissociierenden Kräften.

Dieses Verhalten wird noch klarer, wenn man verschiedene Lösungs-

[1]) Vgl. Walden, loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 338 (1910).

[3]) Foote u. Martin, Amer. Chem. Journ. **41**, 451 (1909).

mittel mit gleicher chemischer Funktion, aber mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten miteinander vergleicht, indem man den Charakter der Veränderung der Leitfähigkeit der Lösungen mit Verdünnung in Betracht zieht. In den zwei folgenden Tabellen sind Ammoniakderivate und Säuren (1. Spalte) mit den entsprechenden Dielektrizitätskonstanten (2. Spalte) und der entsprechenden Veränderung der Molarleitfähigkeit (3. Spalte) der Lösungen angegeben.

Ammoniakderivate.

Ammoniak (flüssig)[1]	22·0 (bei −34°)	Molarleitfähigkeit der gelösten Stoffe wird mit Verdünnung vergrössert
Methylamin[2]	ca. 10·0[3]	
Anilin	6·85	verkleinert
Äthylamin	6·17	
Methylanilin	5·93	
Dimethylanilin	4·48	
Amylamin	4·5	

Säuren.

Blausäure[4]	96·0	vergrössert
Ameisensäure[5]	57·0	
Thioessigsäure[6]	12·8—17·3	
Essigsäure	6·46	verkleinert
Propionsäure	3·15	

Diese Tabellen weisen wieder auf eine Abhängigkeit des Charakters der Veränderung der Leitfähigkeit von den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel hin. Die Leitfähigkeit verändert sich normal in Lösungen in Ammoniak und Methylamin mit D. E., bzw. 22 und 10, aber sobald die Dielektrizitätskonstante bei Anilin bis auf 6·85 herabgesunken ist, wird die Veränderung der Leitfähigkeit anomal: die Molarleitfähigkeit wird mit steigender Verdünnung verkleinert. Dieselbe Erscheinung beobachten wir auch bei Säuren.

Daraus ergibt sich, dass die Verringerung der Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung ebenso charakteristisch ist für Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten, wie die Vergrösserung derselben Funktion für Lösungsmittel mit grossen Dielektrizitätskonstanten.

Dieses lange noch nicht genügende Material, welches uns die Ver-

[1]) Franklin u. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 277 (1900); **27**, 191 (1905).

[2]) Franklin u. Gibbs, loc. cit. **29**, 1389 (1907).

[3]) Schlundt, loc. cit.

[4]) Kahlenberg u. Schlundt, Journ. Phys. Chem. **46**, 447 (1902).

[5]) Zanninovich-Tessarin, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 250 (1896).

[6]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 160 (1906).

suche liefern, führt zu dem Schluss, dass die Molarleitfähigkeit der Lösungen in Lösungsmitteln mit gleicher chemischer Funktion mit steigender Verdünnung um so rascher verkleinert wird, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. So z. B. schwindet die Molarleitfähigkeit der Lösungen in Äthylamin und Anilin mit steigender Verdünnung langsamer als in Methylanilin und in diesem langsamer als in Amylamin. In Propionsäure verkleinert sich die Molarleitfähigkeit der Lösungen rascher als in Essigsäure. Die Forschungen von Plotnikow zeigen auch, dass die Molarleitfähigkeit des Dimethylpyronats der Trichloressigsäure bedeutend rascher in Chloroform als in Bromäthyl mit steigender Verdünnung schwindet.

Meine frühern Untersuchungen[1]) zeigen, dass die Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten auch noch in anderer Hinsicht interessant sind. Ausser der Abweichung von den normalen Kurven der Leitfähigkeit ist ihnen noch beständige Abweichung von Nernst-Thomsons Gesetz eigen. Die Dielektrizitätskonstanten dieser Lösungsmittel haben keinen so festen Zusammenhang mit ihren dissociierenden Kräften, als die der Lösungsmittel mit verhältnismässig grossen Dielektrizitätskonstanten. Die Leitfähigkeit und Dissociation vieler Lösungen in solchen Lösungsmitteln ist im allgemeinen bedeutend höher, als man, nach der Grösse ihrer Dielektrizitätskonstanten urteilend, es erwarten könnte. Doch steht die Leitfähigkeit dieser Lösungen in mehr oder weniger bestimmter Verbindung mit der chemischen Individualität der Lösungsmittel. So im allgemeinen geben Säuren mit kleinen Dielektrizitätskonstanten günstigere Bedingungen für Dissociation als primäre Amine mit gleichen Dielektrizitätskonstanten; Ester stehen diesen bedeutend nach.

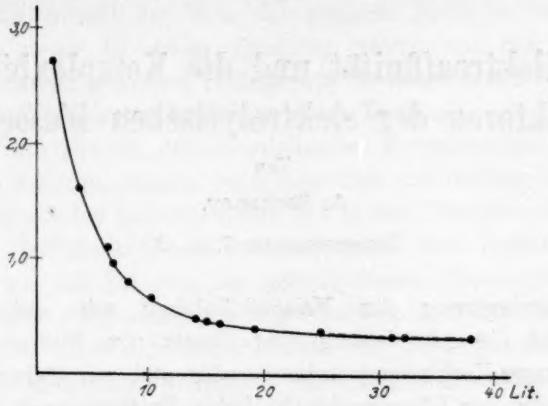
Anomal hohe Leitfähigkeit und ihre anomale Veränderung sind um so sichtbarer, je konzentrierter die Lösung ist. Je stärker die Lösung verdünnt wird, desto tiefer sinkt die Molarleitfähigkeit, und bei einem gewissen Stadium der Verdünnung wird sie gewöhnlich in bestimmten Grenzen konstant. Die Figur zeigt die Veränderung der Molarleitfähigkeit (Ordinate) mit der Verdünnung (Abszisse) für Ammoniumjodid in Anilin — ein typisches Beispiel einer anomalen Kurve der Molarleitfähigkeit.

Meine noch unbeendeten Untersuchungen zeigen, dass in vielen Fällen bei starker Verdünnung die Kurve wieder steigt, aber nur sehr langsam. So steigt die Molarleitfähigkeit bei starker Verdünnung (z. B.

---

[1]) Loc. cit. Vgl. Chem. Zentralbl. 1911, I, 529.

für NH_4J in Anilin bei 100 Liter auf 1 g-Mol) schon ganz normal, aber sie erhält nie solche Bedeutung wie in konzentrierten Lösungen.



Zusammenfassung.

1. Eine Verringerung der Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung ist für Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten charakteristisch.

2. Wesentliche Abweichungen von der Nernst-Thomsonschen Regel sind auch für Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten charakteristisch.

Die Elektroaffinität und die Komplexbildung als Faktoren der elektrolytischen Dissociation.

Von

A. Sachanov.

(Eingegangen am 7. 3. 12.)

Die Verringerung der Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung und die Abweichung vom Gesetz von Nernst-Thomson stehen in enger Verbindung untereinander und mit kleinen Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel[1]). Beide Erscheinungen sind hauptsächlich den Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten eigen. Diese gegenseitigen Beziehungen, welche auf rein empirischem Wege gefunden worden sind, müssen in ganz bestimmter Verbindung mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation stehen. Diese Verbindung festzustellen, ist die Aufgabe dieses Aufsatzes.

Die Lösung der Aufgabe ist wiederum eng verbunden mit der Erklärung der anomalen Veränderungen der Leitfähigkeit. Aus einigen Hypothesen, die zur Aufklärung dieser Erscheinungen aufgestellt worden sind, scheint am wahrscheinlichsten die Theorie der stromleitenden Komplexe.

Im Jahre 1905 beobachteten Steele, Mac Intosh und Archibald, indem sie flüssige Halogenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel brauchten, eine Verkleinerung der Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung, und um das zu erklären, nahmen sie eine Bildung von Komplexen an, welche den Strom leiten[2]).

Wenn der Stoff A an und für sich nicht elektrolytisch dissociierbar ist, wenn aber sein Polymeres mA oder die Molarverbindung des Polymeren mit dem Lösungsmittel B, $mA.nB$, elektrolytisch dissociiert werden kann, so kann die Molarleitfähigkeit durch Verdünnung der Lösung verkleinert werden. Die genannten Forscher beweisen, dass man für solche Lösungen den Begriff der Molarleitfähigkeit (das Produkt KV von spezifischer Leitfähigkeit K und Verdünnung V) durch

[1]) Vgl. vorigen Aufsatz.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 129 (1906); Archibald, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 678 (1907).

eine andere Funktion ersetzen soll. Diese Funktion ergibt das Produkt von spezifischer Leitfähigkeit und Verdünnung in der Potenz m, KV^m, wobei m der Anzahl der Mole des gelösten Stoffs in der Komplexverbindung gleich ist. Diese Funktion wächst mit der Verdünnung. Meine Untersuchungen über Veränderung der Kurven der Molarleitfähigkeit mit der Temperatur bestätigen diese Theorie[1]).

Allein die Theorie der stromleitenden Komplexe an und für sich kann nicht erklären, warum denn eigentlich die Bildung solcher Komplexe so eng mit den Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten verbunden ist. Dieser Zusammenhang kann aber festgestellt werden, wenn wir uns den Faktoren der elektrolytischen Dissociation zuwenden.

Nach den Untersuchungen von Walden[2]) ist der Zusammenhang zwischen den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel und ihren dissociierenden Kräften wenigstens für die Lösungsmittel mit nicht zu geringen Dielektrizitätskonstanten festgestellt. Allein dieser Zusammenhang erschöpft noch lange nicht das Problem der elektrolytischen Dissociation. In der Tat bezieht er sich nur auf einen Teil dieser Erscheinungen, auf das Lösungsmittel, und lässt den Einfluss der Individualität des gelösten Stoffs und seiner Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel unbeachtet. Aber wie wirkt denn vor allen Dingen die Individualität des gelösten Stoffs auf die elektrolytische Dissociation? Die elektrolytische Dissociation wird durch die Bildung von Ionen, die Verbindungen der Atome des gelösten Stoffs mit Elektrizität sind, bedingt. Die chemische Kraft, welche unter den Atomen wirkt, weicht vor der elektrochemischen Kraft — der Affinität der Atome und der Elektrizität. Darum muss eben einer der Grundfaktoren, welcher von der Individualität des gelösten Stoffes abhängt, die Elektroaffinität der Ionen des letztern sein. Die Grösse der Elektroaffinität, welche für jedes Ion bestimmt werden kann, ermöglicht zu ermitteln, wie stark die Verbindung der Atome mit der Elektrizität ist. Die Elektroaffinität wirkt gegen die chemische Verwandtschaft der Atome, welche zum Bestande der Kationen und Anionen gehören. Ausser dem ersten Faktor muss auch die chemische Verbindung des Anions und Kations in Betracht gezogen werden. Wenn man ein Beispiel — die Dissociation von Chlorkalium — nimmt, ist es leicht zu begreifen, dass, indem die Elektroaffinitäten von Kalium und Chlor zur positiven, bzw. negativen Elektrizität zur elektrolytischen Dissociation beitragen, die chemische Verwandtschaft von Kalium und Chlor diesem Prozesse entgegenwirkt.

[1]) Jour. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 534 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 418.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 129 (1906).

Die elektrolytische Dissociation wird durch das Übergewicht der Elektroaffinitäten über die chemische Verwandtschaft der Ionen bedingt.

Wichtig ist aber der Umstand, dass die chemische Verwandtschaft der Ionen überhaupt nur ein nebensächlicher Faktor ist im Vergleich mit ihren Elektroaffinitäten. So stark auch z. B. die chemische Kraft ist, welche die Atome von Kalium und Chlor zu Chlorkalium verbindet, so ist doch unter Umständen (in geschmolzenem Zustande, in Wasserlösungen usw.) die Elektroaffinität der Atome doch grösser als diese Kraft und ruft eine elektrolytische Dissociation hervor. Wenn auch einerseits für andere Stoffe die Elektroaffinitäten der Ionen bedeutend kleiner sein können, als für Chlor und Kalium, so sind auch anderseits die chemischen Kräfte, welche die Atome untereinander verbinden, bedeutend schwächer.

Diese Beziehungen ermöglichen es, in erster Linie nur mit den Elektroaffinitäten der Ionen zu rechnen.

In solchen Lösungsmitteln, wie Wasser, in welchen die Bedingungen für die elektrolytische Dissociation wegen ihrer überaus hohen Dielektrizitätskonstanten sehr günstig sind, scheint die Elektroaffinität gar keinen Einfluss auf die Dissociation zu haben, und z. B. in wässerigen Lösungen sind Chlorkalium und Chlorwasserstoff oder Kaliumnitrat und Silbernitrat ganz gleich dissociiert, ungeachtet des grossen Unterschieds der Elektroaffinität von Kalium und Chlor und um so mehr noch von Kalium und Silber. Die Dissociation von wässerigen Lösungen von Salzen mit sehr schwachen (in Hinsicht auf Elektroaffinität) Kationen und sehr schwachen Anionen kann in den meisten Fällen nicht bestimmt werden, da solche Salze sehr wenig löslich sind oder sehr stark der Hydrolyse unterliegen.

Für die Lösungsmittel mit nicht zu grossen Dielektrizitätskonstanten ist der Einfluss der Elektroaffinität der Ionen auf die elektrolytische Dissociation bedeutend deutlicher. Die Untersuchungen von Walden[1]) haben bewiesen, dass die binären Elektrolyte, d. h. Elektrolyte, welche zwei Ionen bilden, bedeutend stärker dissociiert sind, als ternäre oder quaternäre Elektrolyte. Die binären Elektrolyte, deren Leitfähigkeit von Walden erforscht ist, haben Kationen von überaus hoher Elektroaffinität: es waren Salze von substituiertem Ammonium und von Kalium. Repräsentanten der ternären und quaternären Elektrolyte waren Salze mit Kationen bedeutend schwächerer Elektroaffinität: Kobalt-, Kadmium- und Eisensalze.

In Lösungsmitteln mit sehr hohen Dielektrizitätskonstanten kann

[1]) Loc. cit.; Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 224 (1900).

der Unterschied im Dissociationsgrade der Salze nur in einem Falle, nämlich wenn eine grosse Verschiedenheit zwischen den Elektroaffinitäten der Ionen der Salze vorhanden ist, konstatiert werden. Z. B. in Blausäure (Dielektrizitätskonstante 96) sind Antimontrichlorid und Bismuttrichlorid sehr schwach im Vergleich mit den Kaliumsalzen dissociiert[1]).

Die Dissociation der binären Elektrolyte in vielen Lösungsmitteln, aber nicht in Wasser, hängt unbedingt von der Elektroaffinität der Ionen ab. Chlorwasserstoff, Trichloressigsäure u. a. in Aceton[2]) (D.-K. 21), in Ameisensäure[3]) (D.-K. 59), in Phosphoroxychlorid[4]) (D.-K. 14), in Acetaldehyd[5]) (D.-K. 21) sind sehr schwach und in viel geringerm Grade dissociiert, als die Salze von Ammonium, Kalium usw. Solch ein Unterschied der Dissociation ist wahrscheinlich durch die im Vergleich des Kaliums und Ammoniums bedeutend geringere Elektroaffinität des Wasserstoffs zu erklären[6]).

Allein Chlorwasserstoff, gelöst in Äthyl- oder Methylalkohol, erweist sich als ein sehr guter Stromleiter und ist stark dissociiert, obschon die Dielektrizitätskonstanten dieser Alkohole (32, bzw. 22) sogar kleiner sind als diejenigen von Ameisensäure. Indes ist für Alkohole, ebenso wie für Wasser, charakteristisch die energische gegenseitige Einwirkung mit Chlorwasserstoff, welche sich durch bedeutende Wärmeentwicklung beim Lösen kundgeben.

Aus diesen und vielen andern Erscheinungen folgt, dass die elektrolytische Dissociation nicht nur durch Eigenschaften des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs (Dielektrizitätskonstante, Elektroaffinität und andere Eigenschaften), sondern auch durch ihre Wechselwirkung bedingt ist. Im Resultat dieser Wechselwirkung vereinigen sich die

---

[1]) Kahlenberg u. Schlundt, loc. cit.

[2]) Carrara, Gazz. chim. Ital. [1] **27**, 207.

[3]) Zanninovich-Tessarin, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 250 (1896).

[4]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 213 (1900).

[5]) Coffetti, Gazz. chim. Ital. [1] **33**, 53; Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 142 (1906).

[6]) Was die gleiche Dissociation von Silbernitrat und Salzen von Kalium, Ammonium u. a. in Wasser und vielen andern Lösungsmitteln, ungeachtet des grossen Unterschieds der Elektroaffinität von Silber und Kalium u. a., betrifft, so muss man doch diese Erscheinung der überaus grossen Elektroaffinität des Ions NO_3 zuschreiben: „Hat einer von beiden Bestandteilen eine sehr grosse Tendenz, Ionen zu bilden, so wird er dem andern Bestandteil diese Tendenz aufzwingen, auch wenn jener für sich nur geringe Ionisierungstendenz besitzt.“ [Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 457 (1899)].

Molekeln und die Ionen des gelösten Stoffs mit den Molekeln des Lösungsmittels, und so bilden sich die Solvatmolekeln und Solvationen.

Hier taucht die Frage auf, wie wirkt denn die Bildung dieser Solvate auf die elektrolytische Dissociation?

Abegg und Bodländer haben festgestellt[1]), dass die Elektroaffinität des komplexen Ions grösser ist, als des Einzelions, mit andern Worten, dass die Bildung von komplexen Ionen von einer Vergrösserung der Elektroaffinität begleitet ist.

Darum bietet die Bildung von Solvaten des gelösten Stoffs mit dem Lösungsmittel einen Faktor, der die elektrolytische Dissociation günstig und in dem Grade beeinflusst, in welchem die Elektroaffinität der erhaltenen Ionen zunimmt.

Viele Beispiele zeigen, um wie viel die Elektroaffinität bei Bildung von komplexen Ionen zunimmt, so ist z. B. die Elektroaffinität von Kobalt zu drei Elektrizitätsladungen ganz gering, die Salze von dreiwertigem Kobalt sind sehr wenig dauerhaft und gehen sehr leicht in Salze von zweiwertigem Kobalt über. Wenn aber ein Atom von Kobalt z. B. mit den Molekeln von Ammoniak vereinigt ist, so wird seine Elektroaffinität zu drei Ladungen so erhöht, dass solche Verbindungen in ihrer Beständigkeit hinter den Salzen von zweiwertigem Kobalt nicht zurückstehen.

Solvate Ionen, die durch Vereinigung mit den Molekeln des Lösungsmittels entstanden sind, bilden eine sehr häufige, vielleicht sogar ständige Erscheinung bei der elektrolytischen Dissociation. Auf die Bildung solcher solvaten Ionen haben schon längst Fitzpatrick[2]) und viele andere hingewiesen, und in neuester Zeit, nach den Forschungen von A. Werner[3]) einerseits und Jones[4]) anderseits haben sich die solvaten Ionen in der Wissenschaft fest eingebürgert.

Die komplexen Ionen können sich auch unabhängig von der Solvation bilden. In dem Falle, wenn sich ein Salz als doppelte, überhaupt polymerisierte Molekel löst, bildet sich als Resultat der elektrolytischen Dissociation wenigstens ein komplexes Ion, Kation oder Anion. Als längst bekanntes Beispiel kann Kadmiumjodid in wässeriger Lösung dienen, dessen Anion komplex ist[5]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 475 (1899).

[2]) Phil. Mag. [5] **24**, 377 (1887).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4134 (1907).

[4]) Hydrates in Aqueous Solutions, Washington.

[5]) Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 543 (1859); Grotrian, Wied. Ann. **18**, 177 (1883); McBain, Z. f. Elektroch. **11**, 215 (1905).

Anderseits können polymerisierte Molekeln sich auch mit den Molekeln des Lösungsmittels vereinigen, indem sie Solvate bilden. Die erhaltenen komplizierten Molekeln, die aus einigen Molekeln des gelösten Stoffs in Verbindung mit den Molekeln des Lösungsmittels bestehen, bilden bei elektrolytischer Dissociation gleichzeitig komplexe und solvate Ionen.

Viele Salze, z. B. Lithiumbromid, lösen sich in Essigsäure[1]), in Form von Doppelmolekeln, deren Dissociation wahrscheinlich nach folgender Gleichung verläuft:

$$Li_2Br_2 \rightleftarrows Li^+ + LiBr_2^-.$$

Aber die stark ausgeprägte Eigenschaft der Lithiumsalze, sich mit vielen organischen Stoffen zu verbinden, führt zum Schluss, dass die Doppelmolekeln und auch die Ionen mit dem Lösungsmittel (Ac) vereinigt sind:

$$(LiAc_m)^+ \quad \text{und} \quad (LiBr_2Ac_n)^-.$$

Die Bildung solcher Ionen (komplexer und solvater gleichzeitig) muss eine bedeutende Vergrösserung der Elektroaffinität mit sich bringen, die in zwei Ursachen begründet ist: der Solvation und Polymerisation der Molekeln des gelösten Stoffs. Infolgedessen ist die Polymerisation der gelösten Stoffe ein wichtiger Faktor, der die elektrolytische Dissociation begünstigt. Für Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten hat dieser Faktor eine grosse Bedeutung. In solchen Lösungsmitteln können die Elektroaffinitäten der gewöhnlichen Ionen zu gering sein, um eine elektrolytische Dissociation des Salzes hervorzurufen.

Aber die Polymerisation der Molekeln und ihre Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel können die Elektroaffinitäten der Ionen so weit erhöhen, dass eine elektrolytische Dissociation möglich wird.

Wie das Massenwirkungsgesetz und die Erfahrung zeigen, zerfallen die polymerisierten Molekeln des gelösten Stoffs mit Verdünnung der Lösung in einfache Molekeln, und je mehr die Lösung verdünnt ist, desto kleiner ist die Konzentration der ersten.

Was für Veränderungen ruft diese Spaltung der polymerisierten Molekeln durch Verdünnung in der elektrolytischen Dissociation und der Leitfähigkeit der Lösungen hervor?

In den Fällen, wo sich polymerisierte Molekeln in Lösungsmitteln mit relativ grossen Dielektrizitätskonstanten bilden, bringt diese Spaltung keine wesentliche Veränderung in die Dissociation, weil in solchen

[1]) Ley, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 77 (1896).

Lösungsmitteln sowohl die polymerisierten, wie auch die einfachen Molekeln des gelösten Stoffs Dissociation erleiden. In den Lösungsmitteln hingegen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten ruft die Spaltung der polymerisierten Molekeln in einfache wesentliche Veränderungen der Dissociation hervor. Wenn in solchen Lösungsmitteln nur polymerisierte Molekeln dissociiert werden können, welche Ionen mit stark erhöhter Elektroaffinität bilden, so erhält man bei der Spaltung dieser polymerisierten Molekeln einfache, die nicht dissociiert werden können. Dadurch wird die elektrolytische Dissociation bei Verdünnung der Lösung so herabgesetzt, dass die Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung verkleinert wird.

Auf diese Art wird die Abhängigkeit der anomalen Veränderungen der Leitfähigkeit mit Verdünnung von den kleinen Dielektrizitätskonstanten verständlich, wenn man die zwei Faktoren der elektrolytischen Dissociation in Betracht zieht: die Elektroaffinität der Ionen und die Bildung von komplexen Ionen, welche eine Vergrösserung der Elektroaffinität nach sich zieht.

Im Anfange des vorhergehenden Aufsatzes sagte ich einige Worte über die Lösungsmittel, in welchen sich die Leitfähigkeit der meisten gelösten Stoffe mit der Verdünnung normal ändert, und nur bei einigen lässt sich eine Verringerung der Molarleitfähigkeit beobachten. Nur in seltenen Fällen lässt sich diese Verkleinerung in weitem Umfange der Veränderung der Konzentration beobachten. Gewöhnlich wird diese Erscheinung nur bei konzentrierten Lösungen beobachtet. Wenn aber die Molarleitfähigkeit ihr Maximum erreicht hat, verändert sie sich schon normal und wird mit der Verdünnung erhöht. Es können die Dielektrizitätskonstanten solcher Lösungsmittel sehr gross sein. Aber die eben entwickelten Begriffe führen zu folgendem Schlusse: die Elektroaffinität der Ionen desjenigen Salzes, dessen Leitfähigkeit bei Verdünnung anomal geändert wird, muss kleiner sein als die derjenigen Salze, deren Leitfähigkeit sich normal ändert. Existierendes Versuchsmaterial bestätigt diesen Schluss. So z. B. verändert sich die Molarleitfähigkeit von Chorlithium in Isoamylalkohol mit der Verdünnung normal[1]), für Chlorwasserstoff hingegen ist eine Verringerung charakteristisch[2]), was vom Standpunkte der hier entwickelten Begriffe im Zusammenhang mit der schwachen Elektroaffinität von Wasserstoff steht. Von den Elektrolyten in Blausäure[3]) scheiden sich durch ihre Anomalie in konzentrierten

[1]) Andrews und Ende, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 136 (1895).
[2]) Kablukov, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 429 (1889).
[3]) Kahlenberg und Schlundt, Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902).

Lösungen Antimontrichlorid und Bismuttrichlorid aus, beide sind Salze mit sehr schwacher Elektroaffinität der Metalle. In flüssigem Ammoniak[1]) wurde unter vielen normalen Elektrolyten eine Verringerung der Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung in gewissen Grenzen bei Cyanquecksilber und Cyansilber beobachtet, in welchen die Elektroaffinität der Kationen und Anionen sehr schwach ausgeprägt ist.

Ein Zusammenhang der Abweichungen von der Regel von Nernst-Thomson mit kleinen Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel kann vorausgesehen werden. Überhaupt ist diese Regel nur bei sonst gleichen Bedingungen anzuwenden, d. h. die Dissociation des gegebenen Salzes, gelöst in einigen Lösungsmitteln, unterliegt dieser Regel nur in dem Falle, wenn dieses Salz in allen Lösungsmitteln ein und dieselben Ionen bildet. Unbedeutende Abweichungen von diesem Gesetze scheinen in vielen Fällen dadurch bedingt zu sein, dass die Elektroaffinität der Ionen in einiger Abhängigkeit von der Individualität des Lösungsmittels steht.

Die Bildung von solvaten Ionen erschwert die Anwendung der Regel von Nernst-Thomson, besonders bei denjenigen Elektrolyten, die sehr geneigt sind, mit dem Lösungsmittel in Verbindung zu treten, weil die Elektroaffinität ihrer Ionen mehr oder weniger geändert wird.

Wenn sich endlich in Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten Ionen bilden mit äusserst starker Elektroaffinität (infolge von Polymerisation und Solvation), so ist natürlich auch die elektrolytische Dissociation in solchen Lösungsmitteln viel grösser, als man es auf Grund der Regel von Nernst-Thomson erwarten kann. Anderseits ist es verständlich, dass diese grossen Abweichungen von dieser Regel besonders konzentrierten Lösungen eigen sind, da sich polymerisierte Molekeln und Ionen bei Verdünnung spalten.

Zusammenfassung.

1. Die elektrolytische Dissociation wird nicht nur durch die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel, sondern auch durch die Elektroaffinitäten der Ionen des gelösten Stoffs und durch Bildung der solvaten und komplexen Ionen bedingt. Die Bildung solcher Ionen begünstigt die elektrolytische Dissociation, weil die Elektroaffinität dieser Ionen grösser ist als die der primären.

2. In Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten können nur Komplexverbindungen (polymerisierte Molekeln des gelösten Stoffs

[1]) Franklin und Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 191 (1905).

in Verbindung mit Molekeln des Lösungsmittels), die Komplexionen mit sehr erhöhter Elektroaffinität bilden, die elektrolytische Dissociation erleiden. Durch die Zersetzung solcher Verbindungen bei Verdünnung erklärt sich die Verringerung der Molarleitfähigkeit mit Verdünnung, wie sie Steele, Mac Intosh und Archibald gefunden haben.

3. Wegen der Bildung der komplexen Ionen mit sehr erhöhter Elektroaffinität ist die Regel von Nernst-Thomson auf Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten nicht anwendbar.

Moskau, Landwirtsch. Institut.
26. Februar 1912.

Einige Anwendungen des Elektronenbegriffs der positiven und negativen Wertigkeit.

IV. Fluoreszenz: Anthracen und Phenanthren.

Von

Harry Shipley Fry[1]).

(Chemical Laboratory, University of Cincinnati U. S. A.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 11. 11.)

In den frühern Abhandlungen dieser Reihe, die sich auf die dynamischen Formeln und die Ultraviolett-Absorptionsspektren von Benzol[2]) und von Naphtalin[3]) beziehen, ist gezeigt worden, dass die Schwingungsfrequenzen der Banden dieser Verbindungen dargestellt werden können als Funktionen der Zahl der kontraplex-diplexen Übergänge, welche die Systeme der phasotropischen Gleichgewichte ihrer Elektromeren involvierten.

Da Fluoreszenz nur dann hervorgerufen wird, wenn die einfallenden Strahlen Schwingungen enthalten, die das Medium zu absorbieren vermag, so folgt, dass die Beziehung zwischen Fluoreszenz und Absorption bis zu einem gewissen Grade reziprok ist. Es kann nicht nur Absorption Fluoreszenz verursachen, sondern die Fluoreszenz erhöht in vielen Fällen die Stärke der Absorption[4]). Daher ist es der Zweck dieser Abhandlung, den elektronischen Begriff der positiven und negativen Wertigkeit und der kontraplex-diplexen Übergänge (wie sie früher in Beziehung zu den Absorptionsspektren entwickelt worden sind) auf die Interpretation der Fluoreszenzerscheinungen auszudehnen. Mit andern Worten, die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und der Fluoreszenz wird vom Standpunkte des Bestehens kontraplex-diplexer Übergänge innerhalb der Systeme dynamischer Gleichgewichte der Elektromeren fluoreszierender Verbindungen betrachtet werden. In erster

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 398 (1911).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 591 (1911).

[4]) Burke, Proc. Royal Soc. **61**, 485 (1897) und **76**, 165 (1905).

Linie wird es notwendig sein, die frühesten Theorien über Fluoreszenz und Konstitution kurz zu skizzieren.

Die erste systematische Übersicht fluoreszierender Verbindungen seitens Rich. Meyer[1]) führte zu seiner „Fluorophortheorie", die in ihrer ursprünglichen Gestalt ein ausgezeichnetes Mittel zur Klassifizierung fluoreszierender Verbindungen darstellt, aber sie gewährt keine Erklärung der Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Fluoreszenz.

Als Ergebnis der Untersuchungen von J. Stark[2]) über Ultraviolettfluoreszenz kehrte Meyer seine frühere Ansicht, dass der Fluorophor der Sitz der Fluoreszenz sei, um, und Stark und Meyer[3]) haben beide geschlossen, dass in aromatischen Stoffen der Benzolkern der Träger der Fluoreszenz ist, während die Fluorophore und verschiedene Substituenten dahin wirken, die Fluoreszenzschwingungen in den sichtbaren Teil des Spektrums zu bringen. Die Kondensation von Benzolkernen bringt dasselbe Resultat hervor.

Die ausgedehnten Untersuchungen von Kauffmann[4]), die in der Luminophoren- und Fluorogentheorie gipfelten, führten ebenfalls zu dem Schluss, dass in aromatischen Verbindungen der Benzolkern der Sitz der Fluoreszenz ist, aber diese wird nicht erweckt, bis zwei Arten von Gruppen — die Auxochrom- und Fluorogengruppen — in gewisse Stellungen eingeführt worden sind. Die Einführung der Auxochromgruppe erregt Lumineszenz, und zeigt dadurch den sich nähernden Fluoreszenszustand an. Die spätere Addition eines Luminophores vervollständigt den Prozess der Hervorbringung der Fluoreszenz.

Francesconi und Bargellini[5]) geben auch die wichtige Rolle zu, die der Benzolkern bei der Fluoreszenz spielt. Indem sie erkennen, dass die Beobachtungen von Meyer und Kauffmann hauptsächlich sichtbare Fluoreszenz betreffen, sprechen sie die Ansicht aus, dass alle aromatischen Verbindungen fluoreszieren, und dass es verfrüht ist, eine Erklärung der Wirkung verschiedener Substituenten zu versuchen. Trotzdem klassifizieren sie Substituenten nach ihrer Wirkung auf die Fluoreszenz der Muttersubstanz. Diejenigen Substituenten, die die Fluoreszenz erhöhen, werden „Auxoflore" und diejenigen, die sie erniedrigen, „Batoflore" genannt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 468 (1897); Berl. Ber. d. d. Chem. Ges. **31**, 511 (1898), **36**, 2967 (1903).

[2]) Physik. Zeitschr. **8**, 81, 248 (1907); **9**, 85 (1908).

[3]) Physik. Zeitschr. **8**, 250 (1907).

[4]) Fluoreszenz und chemische Konstitution, Stuttgart 1906; Die Auxochrome, Stuttgart 1907.

[5]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 184 (1906).

Es ist von Wichtigkeit, zu beachten, dass der gemeinsame Punkt der Übereinstimmung in jeder der obigen Theorien die Tendenz ist, den Ursprung der Fluoreszenz mit dem Benzolkern in Beziehung zu setzen.

Die Beziehung zwischen tautomerer Änderung und Fluoreszenz war ursprünglich in der Wiedemannschen Theorie[1]) verkörpert, dass das Molekül einer fluoreszierenden Substanz in zwei Formen existiert, von denen die eine beständiger ist als die andere. Die stabile Form absorbiert die Energie der Lichtschwingung und wird dadurch in die weniger stabile Modifikation umgewandelt, die freiwillig in die stabile Form zurückgeht, indem sie die vorher absorbierte Energie in Gestalt des Fluoreszenzlichtes ausgibt. Wiedemann meinte, dass die beiden Substanzvarietäten durch den Wechsel eines Atoms innerhalb des Moleküls hervorgebracht werden können, und dass das Fluoreszenzlicht direkt von den Schwingungen im Äther herrührt, die von den Bewegungen dieses Atoms verursacht werden.

Die Hewittsche Theorie der doppelt-symmetrischen Tautomerie[2]) enthält den Gedanken Wiedemanns, dass eine fluoreszierende Substanz in ineinander verwandelbaren Formen bestehen müsse. Z. B. stellen Anthracen (Fig. 1: Ia, II und Ib) und Diphenylpyronsulfat (Fig. 2: Ia, II, Ib) die folgenden Umwandlungen dar.

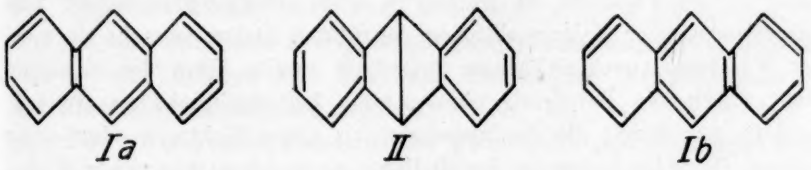


Fig. 1.

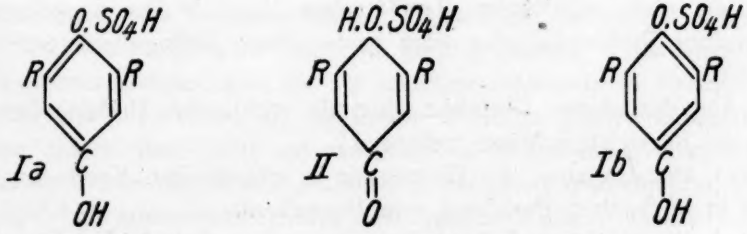


Fig. 2.

In beiden der obigen Figuren geht das Molekül (Ia) in (II) und

[1]) Wied. Ann. **37**, 177 (1889); **54**, 604 (1895); **56**, 201 (1895).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 1 (1900); Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 127 (1903).

dann in (Ib) über, worauf sich der Vorgang in der entgegengesetzten Richtung wiederholt. Die Moleküle (Ia) und (Ib) sind chemisch identisch. Hewitt vergleicht diese Veränderungen mit den Bewegungen eines schwingenden Pendels. Die Grenzlagen der Schwingungsamplitude entsprechen den Formen (Ia) und (Ib), während die Ruhelage durch Form II dargestellt wird.

Es ist hier hervorzuheben, dass die Umwandlungen der einen Form in die andere auf zwei gesonderten Wegen vor sich gehen. 1. Beim Anthracen rühren die Änderungen ausschliesslich von einer Umlagerung der Stellung der Doppelbindungen her, d. h. von Änderungen in der Richtung von Valenzen. 2. Beim Diphenylpyronsulfat handelt es sich nicht nur um eine Umlagerung von Doppelbindungen, sondern es tritt auch eine Änderung der Stellung eines Wasserstoffatoms ein. Die Bedeutung dieser Änderungen vom elektronischen Standpunkt wird in der Definition des Ausdrucks „Fluoreszenzübergang", der in einem spätern Abschnitt entwickelt werden wird, erscheinen.

Es sei jetzt daran erinnert, dass Wiedemann glaubte, die Fluoreszenz rühre von Schwingungen her, die durch die Bewegung oder das Wandern eines Atoms verursacht werden, aber Drude[1]) hat gezeigt, dass die Schwingungen des Atoms selbst oder der Gruppe positiver Elektronen dem infraroten Teil des Spektrums entsprechen müssen, während die Perioden im sichtbaren und ultravioletten Gebiet von Dispersions- oder Valenzelektronen herrühren. Daher braucht die von der Wiedemannschen Theorie geforderte zweite Form der Substanz nicht durch die Bewegung eines Atoms hervorgebracht zu werden, sondern nur durch die Stellungsänderung eines Elektrons oder einer Valenz. Da jede Änderung der Stellung eines Atoms von einer Änderung in den Stellungen der Doppelbindungen begleitet wird, so folgt, dass die oben angeführten Hewittschen Beispiele der doppeltsymmetrischen Tautomerie eine oder beide dieser Bedingungen erfüllen werden.

Aus der obigen Übersicht über die wichtigsten Theorien lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

1. Der Ursprung der Fluoreszenz in aromatischen Verbindungen steht in irgendeiner Beziehung zum Benzolkern.

2. Physikochemische Anhaltspunkte weisen darauf hin, dass die Valenzen des Benzolkerns sich in einem Zustande dauernder Oscillation befinden.

3. Physikalische Theorien fordern die Gegenwart beweglicher nega-

[1]) Ann. d. Phys. [4] **14**, 677, 936 (1904).

tiver Elektronen oder Valenzen in den Molekülen fluoreszierender Verbindungen.

Deshalb muss jede Hypothese, die aufgestellt werden mag, um die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Fluoreszenz zu erklären, diese drei Schlussfolgerungen miteinander verbinden.

In den vorhergehenden Abhandlungen dieser Reihe ist gezeigt worden, dass die Absorption von dem Bestehen „kontraplex-diplexer Übergänge" innerhalb der Systeme phasotropischer Gleichgewichte der verschiedenen Elektromeren einer gegebenen Verbindung herrühren. Diese Systeme phasotropischer Gleichgewichte dienen auch als Beispiele doppeltsymmetrischer Tautomerie. Nun ist zu beachten, dass jede Verbindung, die einen Benzolkern (oder kondensierte Benzolkerne) enthält, wenn sie vom Standpunkt des elektronischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit betrachtet wird, kontraplex-diplexe Übergänge innerhalb der primären und sekundären Systeme phasotropischer Gleichgewichte ihrer Elektromeren enthalten wird und infolgedessen eine oder mehrere Absorptionsbanden in ihrem Spektrum zeigen muss. Da nun Fluoreszenz nur hervorgebracht wird, wenn die auffallenden Strahlen Schwingungen enthalten, die das Medium zu absorbieren vermag, so folgt naturgemäss, dass die Funktion des Benzolkerns in fluoreszierenden Verbindungen darin besteht, die Absorption des Lichts als Resultat des Bestehens kontraplex-diplexer Übergänge möglich zu machen. So sind die oben erwähnten drei Schlussfolgerungen miteinander verbunden, und es wird dadurch eine Erklärung des Faktors der Absorption in der Fluoreszenzerscheinung gegeben.

Die verschiedenen Theorien über Fluoreszenz und chemische Konstitution haben den Faktor der Absorption im Zusammenhang mit den Beziehungen zwischen den Wellenlängen des absorbierten und des Fluoreszenz- oder des ausgesandten Lichtes nicht erklärt. Es ist gezeigt worden, dass auffallendes Licht von einer gegebenen Wellenlänge eine Fluoreszenz erregen kann, die aus mehrern verschiedenen Strahlen besteht, und umgekehrt: ein gegebener Strahl im Fluoreszenzspektrum kann absorbiertem Licht von verschiedenen Wellenlängen entsprechen. Wie sind diese Tatsachen in Ausdrücken der „kontraplex-diplexen Übergänge" zu interpretieren, oder mit andern Worten, welche Bedingungen bei der Bildung und Aufspaltung oder der Umlagerung von kontraplexen und von diplexen Doppelbindungen können als Grund der Emission von Licht von einer Schwingungsfrequenz, welche von derjenigen des absorbierten Lichtes abweicht, angenommen werden. Eine Antwort auf diese Frage kann in den folgenden Definitionen

zweier möglicher Typen (I und II) kontraplex-diplexer Übergänge gefunden werden.

Es mögen A_1 und A_2 zwei Elektromere einer gegebenen Verbindung im phasotropischen Gleichgewicht miteinander darstellen. Auch seien d_1 und d_2 die Anzahl der diplexen Doppelbindungen und c_1 und c_2 die Zahl der kontraplexen Doppelbindungen in A_1, bzw. A_2. Wenn nun $d_1 = d_2$ und $c_1 = c_2$, würden im Gleichgewicht $A_1 \rightleftarrows A_2$ keine kontraplex-diplexen Übergänge vorhanden sein, und daher weder Lichtabsorption noch Fluoreszenz auftreten. Wenn anderseits d_1 ungleich d_2, oder c_1 ungleich c_2, würden sich zwei Typen (I und II) von kontraplex-diplexen Übergängen im Gleichgewicht $A_1 \rightleftarrows A_2$ ergeben.

Typus I. Wenn $d_1 = c_2$ und $c_1 = d_2$, würde das Gleichgewicht $A_1 = A_2$ kontraplex-diplexe Übergänge involvieren, in denen die Anzahl der diplexen Doppelbindungen im einen Elektromeren gleich der Zahl der kontraplexen Doppelbindungen im andern Elektromeren ist. Mit andern Worten, die Anzahl der diplexen Bindungen im einen Elektromeren wird durch eine gleiche Anzahl kontraplexer Bindungen im andern Elektromeren aufgewogen. Ein solcher Zustand stellt, wie früher beschrieben[1]), den Ursprung einer Absorptionsbande dar, d. h. der Absorption von Licht von einer bestimmten Schwingungsfrequenz, synchron mit der Geschwindigkeit des Übergangs vom einen Elektromeren in das andere. Zu Bezugszwecken werden kontraplex-diplexe Übergänge von diesem Typus „Absorptionsübergänge" genannt werden.

Typus II. Wenn d_1 ungleich c_2, oder c_1 ungleich d_2, wird das Gleichgewicht $A_1 \rightleftarrows A_2$ kontraplex-diplexe Übergänge einschliessen, in denen entweder die Zahl der diplexen Doppelbindungen des einen Elektromeren ungleich der Zahl der kontraplexen Doppelbindungen des andern Elektromeren ist oder umgekehrt. Eine derartige Sachlage würde gleichzeitig zwei Resultate hervorbringen: 1. Die Absorption von Licht von einer gegebenen Frequenz, da einige der diplexen oder kontraplexen Bindungen des einen Elektromeren mit einer gleichen Anzahl von kontraplexen, bzw. diplexen Bindungen im andern Elektromeren im Gleichgewicht stehen oder von ihnen aufgewogen werden. 2. Das Bestehen einer restlichen Anzahl nicht aufgewogener Doppelbindungen (welche daher bei der Lichtabsorption nicht wirksam sein können) muss demgemäss sowohl die strukturelle wie die elektronische Erklärung der Emission von Licht von anderer Frequenz als derjenigen des absorbierten darstellen, daher also Fluoreszenz. Kontraplex-diplexe Übergänge von diesem Typus (II) werden „Fluoreszenzübergänge" genannt werden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 405 (1911).

Die verschiedenen oben beschriebenen Bedingungen können folgendermassen zusammengefasst werden:

Wenn $c_1 = c_2$ und $d_1 = d_2$, verursacht der Übergang $A_1 \rightleftarrows A_2$ weder Absorption, noch Fluoreszenz.

Wenn c_1 ungleich c_2 oder d_1 ungleich d_2, sind zwei Klassen (I und II) von kontraplex-diplexen Übergängen möglich.

Typus II. Wenn $d_1 = c_2$ und $c_1 = d_2$, bringt der Übergang $A_1 \rightleftarrows A_2$ nur Absorption hervor.

Typus II. Wenn d_1 ungleich c_2 oder c_1 ungleich d_2, bringt der Übergang $A_1 \rightleftarrows A_2$ 1. Absorption und 2. Emission von Licht hervor; daher Fluoreszenz.

Es kann jetzt eine allgemeine Hypothese ausgesprochen werden, dass nämlich ein Stoff Fluoreszenz zeigt, jedesmal wenn innerhalb der Systeme dynamischer Gleichgewichte seiner Elektromeren die Zahl der diplexen Doppelbindungen, die eine Umlagerung erfahren, ungleich ist der Zahl der kontraplexen Doppelbindungen die gleichzeitig einer Umlagerung unterliegen.

Aus der Methode ihrer Entwicklung ergibt sich klar, dass diese Hypothese die Grundzüge jeder der früher angegebenen Theorien verkörpert. Sie wird jetzt auf die dynamischen Formeln und Fluoreszenzspektra von Anthracen- und Phenanthrendämpfen ausgedehnt werden.

Die Zahl der kontraplex-diplexen Übergänge innerhalb der Systeme dynamischer Gleichgewichte der Elektromeren des Benzols und Naphtalins sind als lineare Funktionen der Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden dieser Verbindungen erwiesen worden[1]). Man beachte, dass diese kontraplex-diplexen Übergänge zu dem oben definierten Typus I gehören (Absorptionsübergänge). Es ist der Zweck der vorliegenden Abhandlung, zu zeigen, dass die Oscillationsfrequenzen der Banden in den Fluoreszenzspektra von Anthracen- und Phenanthrendämpfen als lineare Funktionen der Zahlen kontraplex-diplexer Übergänge vom Typus II (Fluoreszenzübergänge), die sich innerhalb der Systeme dynamischer Gleichgewichte der Elektromeren dieser fluoreszierenden Verbindungen vorfinden, dargestellt werden können.

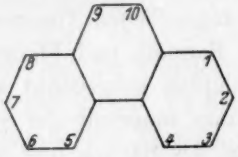
Elston[2]) hat ein erschöpfendes Studium der Fluoreszenz- und Absorptionsspektra von Anthracen- und Phenanthrendämpfen unternommen und sagt, dass „das Fluoreszenzspektrum von Anthracendampf aus drei hellen Banden bei λ 390, 415 und 432 $\mu\mu$, superponiert über ein kontinuierliches Bereich von 365 bis 470 $\mu\mu$, besteht. Es sind keine An-

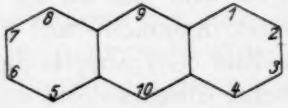
[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 410 und 599 (1911).

[2]) Astrophysical Journal **25**, 155 (1907).

zeichen für Linien vorhanden. — Als das Fluoreszenzspektrum von reinem Phenanthrendampf photographiert wurde, zeigte sich, dass es aus denselben Banden bestand wie dasjenige von Anthracen, aber mit einer weitern Bande bei 360 $\mu\mu$". Elston schliesst dann, „dass ein inniger Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz der Dämpfe der beiden isomeren Stoffe besteht, zweifellos infolge ihrer gemeinsamen chemischen Zusammensetzung ($C_{14}H_{10}$) und ähnlichen strukturellen Zusammensetzung". „Was gerade die Entstehung der noch hinzutretenden Bande im Fluoreszenzspektrum des Phenanthrendampfs hervorruft, ist nicht ersichtlich."

Elston hat zweifellos recht, wenn er angibt, dass ein inniger Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz der Dämpfe der beiden Stoffe besteht, aber dieser kann nicht ausschliesslich ihrer ähnlichen strukturellen Zusammensetzung zugeschrieben werden. Während Anthracen und Phenanthren je aus drei kondensierten Benzolkernen bestehen, macht sie die Stellung des Mittelkerns in jeder der Formeln unähnlich. Ein Blick auf die relative Stellung der Kohlenstoffatome 9 und 10 in den folgenden Formeln zeigt deutlich den Unterschied in der Struktur.





Anthracen und Phenanthren haben drei Fluoreszenzbanden gemeinsam. Elston sagt, dass der Grund der besondern Fluoreszenzbande im Phenanthrenspektrum nicht ersichtlich ist. Da nun diese Verbindungen hinsichtlich der Struktur unähnlich sind, ist es natürlich anzunehmen, dass das Bestehen der Extrabande in irgend einer Weise zu dieser Strukturdifferenz in Beziehung steht. Daher wird bei der Anwendung des elektronischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit auf die das Anthracen und Phenanthren aufbauenden Atome der Zweck der vorliegenden Abhandlung ein dreifacher:

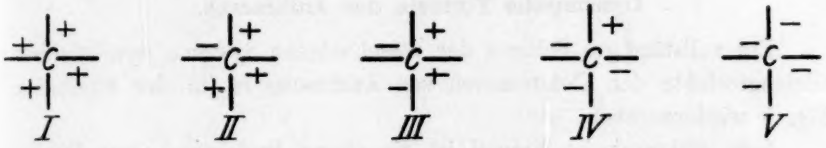
1. zu zeigen, dass innerhalb der Systeme dynamischer Gleichgewichte der Elektromeren von Anthracen und Phenanthren notwendig „Fluoreszenzübergänge" bestehen;

2. das Vorkommen der Extrabande im Fluoreszenzspektrum des Phenanthrendampfs zu rechtfertigen;

3. zu zeigen, dass die Schwingungszahlen der Fluoreszenzbanden von Anthracen und Phenanthren als lineare Funktionen der Zahl der

Fluoreszenzübergänge, welche innerhalb der respektiven Systeme dynamischer Gleichgewichte ihrer Elektromeren vorkommen, dargestellt werden können.

Wenn Benzolkerne (zentrische Formel) aus den fünf elektronischen Typen von Kohlenstoffatomen, nämlich:



zusammengesetzt sind, wobei jeder Kern drei Paare der kombinierten Typen I und V, II und IV und III und III symmetrisch koordiniert, umfasst, sind nur sechs zentrische elektronische Formeln möglich[1]). Diese Methode der Entwicklung elektronischer Formeln ist auf die das Naphtalin aufbauenden Atome angewendet worden, mit dem Ergebnis, dass nur zwei zentrische Elektromere möglich waren. Eine weitere Anwendung auf Anthracen und Phenanthren liefert auch zwei und nur zwei zentrische Elektromere für jede dieser Verbindungen. Sie sind durch die Figuren 3, bzw. 4 dargestellt.

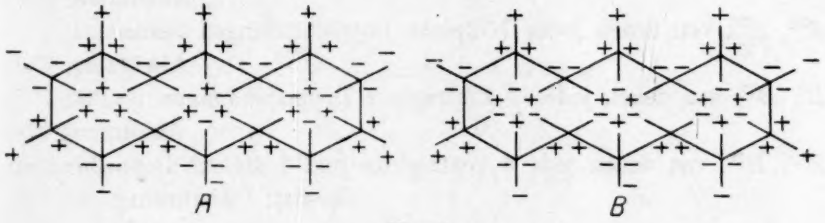


Fig. 3.

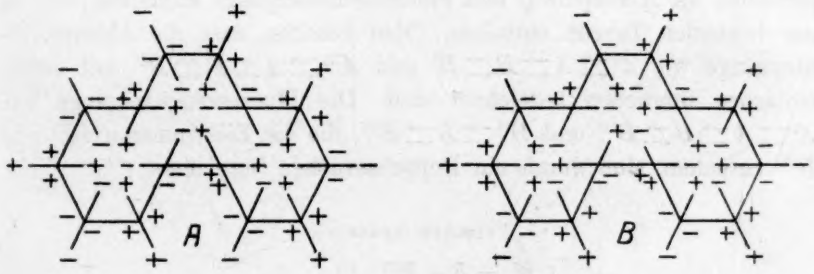


Fig. 4.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 389 (1911).

In jeder der obigen Figuren bestehen die zentrischen Elektromeren (A) aus Kohlenstoffatomen von den Typen I und V, während die zentrischen Elektromeren (B) in ihrer Struktur Kohlenstoffatome von den Typen II, III und IV enthalten.

Dynamische Formeln des Anthracens.

Ein vollständiges Schema der verschiedenen Systeme dynamischer Gleichgewichte der Elektromeren von Anthracen ist in der folgenden Fig. 5 wiedergegeben.

Jede elektronische Formel ist die ebene Projektion einer Raumformel. Das zentrische Elektromere A ist die Zwischenphase zwischen den vier möglichen phasotropischen Elektromeren A^{I}, A^{II}, A^{III} und A^{IV}. Durch „zentrische Umlagerung" ist A in B verwandelbar. B wiederum verhält sich als Zwischenphase zwischen B^{I}, B^{II}, B^{III} und B^{IV}.

Die Elektromeren des Anthracens können in Gruppen geordnet werden, die sich nach ihrer respektiven Symmetrie und der Zahl und der Art der in ihrer Struktur vorkommenden Doppelbindungen richten, nämlich:

A^{I}, A^{II}, von denen jedes 7 diplexe Doppelbindungen besitzt; Abkürzung ($7d$)

A^{III}, A^{IV}, von denen jedes 7 diplexe Doppelbindungen besitzt; Abkürzung ($7d$)

B^{I}, B^{II}, von denen jedes 7 kontraplexe Doppelbindungen besitzt; Abkürzung ($7c$)

B^{III}, B^{IV}, von denen jede 6 kontraplexe und 1 diplexe Doppelbindung besitzt; Abkürzung ($6c, 1d$).

Die primären und sekundären Systeme phasotropischer Gleichgewichte, die Absorptions- und Fluoreszenzübergänge enthalten, sind in der folgenden Tabelle enthalten. (Man beachte, dass die Absorptionsübergänge wie $A^{I} \rightleftarrows A \rightleftarrows B \rightleftarrows B^{I}$ und $A^{III} \rightleftarrows A \rightleftarrows B \rightleftarrows B^{II}$ mit einem einfachen Sternchen bezeichnet sind. Die Fluoreszenzübergänge wie $A^{I} \rightleftarrows A \rightleftarrows B \rightleftarrows B^{III}$ und $B^{II} \rightleftarrows B \rightleftarrows B^{IV}$, die die Elektromeren B^{III} und B^{IV} enthalten, sind durch ein Doppelsternchen bezeichnet (**).

Primäre Systeme.

($7c$) $\left\{\begin{array}{l} B^{I} - B - B^{III} \quad ** \\ B^{I} - B - B^{IV} \quad ** \\ B^{II} - B - B^{III} \quad ** \\ B^{II} - B - B^{IV} \quad ** \end{array}\right\}$ ($6c, 1d$)

Sekundäre Systeme.

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{llll} A^{I} & -A-B- & B^{I} & * \\ A^{I} & -A-B- & B^{II} & * \\ A^{II} & -A-B- & B^{I} & * \\ A^{II} & -A-B- & B^{II} & * \end{array}\right\} \quad (7c)$$

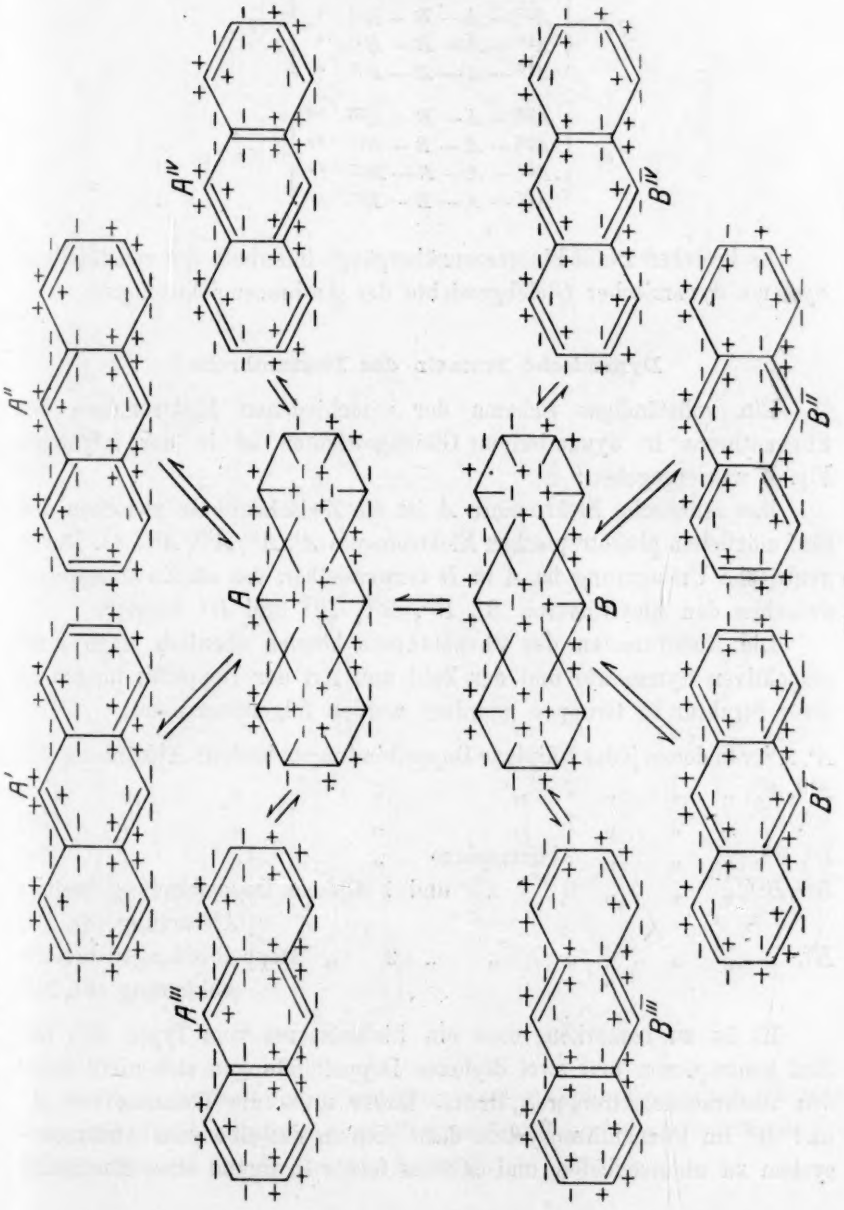


Fig. 5.

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{ll} A^{I} - A - B - B^{III} & ** \\ A^{I} - A - B - B^{IV} & ** \\ A^{II} - A - B - B^{III} & ** \\ A^{II} - A - B - B^{IV} & ** \end{array}\right\} (6c, 1d)$$

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{ll} A^{III} - A - B - B^{I} & * \\ A^{III} - A - B - B^{II} & * \\ A^{IV} - A - B - B^{I} & * \\ A^{IV} - A - B - B^{II} & * \end{array}\right\} (7c)$$

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{ll} A^{III} - A - B - B^{III} & ** \\ A^{III} - A - B - B^{IV} & ** \\ A^{IV} - A - B - B^{III} & ** \\ A^{IV} - A - B - B^{IV} & ** \end{array}\right\} (6c, 1d)$$

Es bestehen zwölf Fluoreszenzübergänge innerhalb des vollständigen Systems dynamischer Gleichgewichte der Anthracenelektromeren.

Dynamische Formeln des Phenanthrens.

Ein vollständiges Schema der verschiedenen Elektromeren des Phenanthrens in dynamischen Gleichgewichten ist in der folgenden Fig. 6 wiedergegeben:

Das zentrische Elektromere A ist die Zwischenphase zwischen den fünf möglichen phasotropischen Elektromeren A^{I}, A^{II}, A^{III}, A^{IV}, A^{V}. Durch zentrische Umlagerung ist A in B verwandelbar, das als Zwischenphase zwischen den Elektromeren B^{I}, B^{II}, B^{III}, B^{IV} und B^{V} fungiert.

Die Elektromeren des Phenanthrens können ebenfalls nach ihrer respektiven Symmetrie und der Zahl und Art der Doppelbindungen in ihrer Struktur in Gruppen geordnet werden folgendermassen:

A^{I}, A^{II}, von denen jedes 7 diplexe Doppelbindungen besitzt; Abkürzung $(7d)$
A^{III}, A^{IV}, „ „ „ 7 „ „ „ „ $(7d)$
A^{V}, „ „ „ 7 „ „ „ „ $(7d)$
B^{I}, B^{II}, „ „ „ 7 kontraplexe „ „ „ $(7c)$
B^{III}, B^{IV}, „ „ „ 6 „ und 1 diplexe Doppelbindung besitzt; Abkürzung $(6c, 1d)$
B^{V}, „ „ „ 5 „ „ 2 „ Doppelbindungen besitzt; Abkürzung $(5c, 2d)$

Es ist zu bemerken, dass ein Elektromeres vom Typus B^{V}, mit fünf kontraplexen und zwei diplexen Doppelbindungen sich nicht unter den Anthracenelektromeren findet. Daher muss die Existenz von A^{V} und B^{V} im Phenanthrensystem dazu dienen, dasselbe vom Anthracensystem zu unterscheiden, und es muss ferner in irgend einer Beziehung

zu der neu hinzutretenden Fluoreszenzbande im Spektrum des Phenanthrendampfs stehen.

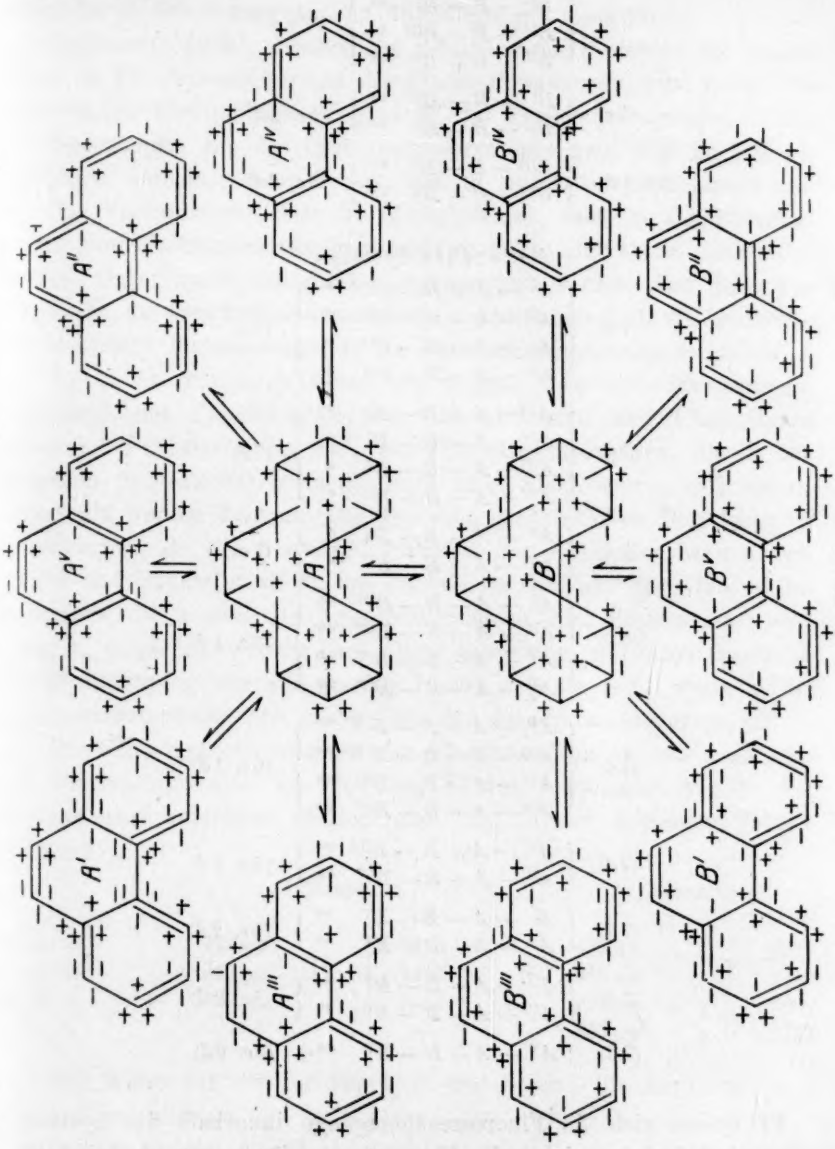


Fig. 6.

Die primären und sekundären Systeme phasotropischer Gleichgewichte, die Absorptions- und Fluoreszenzübergänge enthalten, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Primäre Systeme.

$$(7c)\quad \left\{\begin{array}{l} B^{\mathrm{I}} - B - B^{\mathrm{III}} \;** \\ B^{\mathrm{I}} - B - B^{\mathrm{IV}} \;** \\ B^{\mathrm{II}} - B - B^{\mathrm{III}} \;** \\ B^{\mathrm{II}} - B - B^{\mathrm{IV}} \;** \end{array}\right\} \quad (6c,\ 1d)$$

$$(7c)\quad \left\{\begin{array}{l} B^{\mathrm{I}} - B - B^{\mathrm{V}} \;** \\ B^{\mathrm{II}} - B - B^{\mathrm{V}} \;** \end{array}\right\} \quad (5c,\ 2d)$$

$$(6c,\ 1d)\quad \left\{\begin{array}{l} B^{\mathrm{III}} - B - B^{\mathrm{V}} \;** \\ B^{\mathrm{VI}} - B - B^{\mathrm{V}} \;** \end{array}\right\} \quad (5c,\ 2d)$$

Sekundäre Systeme.

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{l} A^{\mathrm{I}} - A - B - B^{\mathrm{I}} \;* \\ A^{\mathrm{II}} - A - B - B^{\mathrm{I}} \;* \\ A^{\mathrm{I}} - A - B - B^{\mathrm{II}} \;* \\ A^{\mathrm{II}} - A - B - B^{\mathrm{II}} \;* \end{array}\right\} \quad (7c)$$

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{l} A^{\mathrm{III}} - A - B - B^{\mathrm{I}} \;* \\ A^{\mathrm{IV}} - A - B - B^{\mathrm{I}} \;* \\ A^{\mathrm{III}} - A - B - B^{\mathrm{II}} \;* \\ A^{\mathrm{IV}} - A - B - B^{\mathrm{II}} \;* \end{array}\right\} \quad (7c)$$

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{l} A^{\mathrm{V}} - A - B - B^{\mathrm{I}} \;* \\ A^{\mathrm{V}} - A - B - B^{\mathrm{II}} \;* \end{array}\right\} \quad (7c)$$

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{l} A^{\mathrm{I}} - A - B - B^{\mathrm{III}} \;** \\ A^{\mathrm{II}} - A - B - B^{\mathrm{III}} \;** \\ A^{\mathrm{I}} - A - B - B^{\mathrm{IV}} \;** \\ A^{\mathrm{II}} - A - B - B^{\mathrm{IV}} \;** \end{array}\right\} \quad (6c,\ 1d)$$

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{l} A^{\mathrm{III}} - A - B - B^{\mathrm{III}} \;** \\ A^{\mathrm{III}} - A - B - B^{\mathrm{IV}} \;** \\ A^{\mathrm{IV}} - A - B - B^{\mathrm{III}} \;** \\ A^{\mathrm{IV}} - A - B - B^{\mathrm{IV}} \;** \end{array}\right\} \quad (6c,\ 1d)$$

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{l} A^{\mathrm{V}} - A - B - B^{\mathrm{III}} \;** \\ A^{\mathrm{V}} - A - B - B^{\mathrm{IV}} \;** \end{array}\right\} \quad (6c,\ 1d)$$

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{l} A^{\mathrm{I}} - A - B - B^{\mathrm{V}} \;** \\ A^{\mathrm{II}} - A - B - B^{\mathrm{V}} \;** \end{array}\right\} \quad (5c,\ 2d)$$

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{l} A^{\mathrm{III}} - A - B - B^{\mathrm{V}} \;** \\ A^{\mathrm{IV}} - A - B - B^{\mathrm{V}} \;** \end{array}\right\} \quad (5c,\ 2d)$$

$$(7d)\quad \left\{\begin{array}{l} A^{\mathrm{V}} - A - B - B^{\mathrm{V}} \;** \end{array}\right\} \quad (5c,\ 2d)$$

Es finden sich 23 Fluoreszenzübergänge innerhalb des Systems dynamischer Gleichgewichte der Phenanthrenelektromeren, das sind elf mehr als im Anthracensystem. Diese weitere Anzahl von elf Übergängen wird durch das Bestehen der Elektromern A^{V} und B^{V} möglich gemacht.

Der erste Zweck dieser Abhandlung, nämlich die Demonstration

des Bestehens von Fluoreszenzübergängen innerhalb der Systeme phasotropischer Gleichgewichte der Elektromeren des Anthracens und Phenanthrens ist in den vorangehenden Tabellierungen verwirklicht.

Der zweite Zweck, nämlich die Erklärung des Bestehens der Extrabande im Fluoreszenzspektrum des Phenanthrendampfs, wird durch die Existenz der Elektromeren A^{V} und B^{V} des Phenanthrensystems erfüllt. Das Elektromere B^{V}, das fünf kontraplexe und zwei diplexe Doppelbindungen enthält, ist ein Typus, der im Anthracensystem unbekannt ist. Das Vorhandensein von B^{V} ermöglicht es, dass im Phenanthrensystem fünf Fluoreszenzübergänge mehr enthalten sind als im Anthracensystem. Daher kann naturgemäss augenommen werden, dass diese Bedingungen, die dem Phenanthrensystem eigentümlich sind, die Erklärung der besondern Fluoreszenzbande im Phenanthrenspektrum darstellen.

Es bleibt nun noch übrig, zu zeigen, dass die Schwingungsfrequenzen der Fluoreszenzbanden von Anthracen und Phenanthren als lineare Funktionen der Zahl der Fluoreszenzübergänge, die in den Systemen dynamischer Gleichgewichte ihrer Elektromeren vorkommen, dargestellt werden können. Das Bestehen einer solchen Beziehung ist zu erwarten, da die Schwingungszahlen der Absorptionsbanden von Benzol und Naphtalin als lineare Funktionen der Zahl der Absorptionsübergänge, die in den Gleichgewichtssystemen ihrer Elektromeren vorkommen, dargestellt worden sind. Diese Beziehung fand ihren Ausdruck in der Gleichung für eine gerade Linie, $y = sx + b$, worin y die Schwingungsfrequenz und x die Zahl der Absorptionsübergänge ist.

Die Schwingungsfrequenzen der Fluoreszenzbanden von Anthracen und Phenanthren sind aus den von Elston bestimmten Werten der Wellenlängen berechnet worden und sind in der folgenden Tabelle enthalten:

	Anthracen		Phenanthren	
	λ	$1/\lambda$	λ	$1/\lambda$
Bande 1	432 $\mu\mu$	2315	432 $\mu\mu$	2315
Bande 2	415 $\mu\mu$	2410	415 $\mu\mu$	2410
Bande 3	390 $\mu\mu$	2564	390 $\mu\mu$	2564
Bande 4	—	—	360 $\mu\mu$	2778

Die Werte für die Banden 1, 2 und 3 sind für Anthracen und Phenanthren gleich.

Bisher ist die Annahme gemacht worden, dass sämtliche Absorptionsübergänge innerhalb eines gegebenen Systems mit den Lichtwellen von der höchsten Schwingungsfrequenz synchron wären. Demgemäss kann jetzt angenommen werden, dass die maximale Anzahl von

Fluoreszenzübergängen, nämlich 12 im Anthracensystem und 23 im Phenanthrensystem beziehentlich für die Hervorbringung der Anthracenfluoreszenzbande 3 (Frequenz 2564) und der Phenanthrenfluoreszenzbande 4 (Frequenz 2778) in Frage kommen. Wie sind die ganzen Zahlen, die den Schwingungsfrequenzen der übrigen Fluoreszenzbanden von Anthracen und Phenanthren entsprechen, zu bestimmen?

In der folgenden Fig. 7 sind die Schwingungsfrequenzen auf der Y-Achse und die Zahlen der Fluoreszenzübergänge auf der X-Achse angegeben.

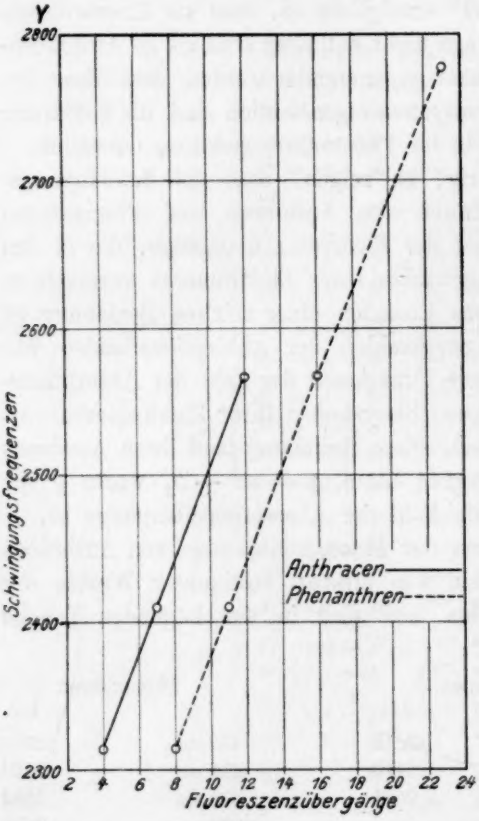


Fig. 7.

Eine Prüfung der tabellierten Gruppen von Übergängen des Anthracensystems zeigt, dass 4 die kleinste Zahl von Fluoreszenzübergängen ist, die in einer Gruppe vorkommen. Wenn die Schwingungen von vier solchen Übergängen als synchron mit der niedrigsten Schwingungsfrequenz (2315) der Anthracenfluoreszenzbande 1 angenommen werden, und die Schwingungen der Höchstzahl von zwölf Übergängen synchron mit der höchsten Schwingungsfrequenz (2564) der Anthracenfluoreszenzbande 3 sind, so werden die Punkte (4, 2315) und (12, 2564) die Richtung einer geraden Linie bestimmen. Nun beachte man, dass diese Gerade die Senkrechte vom Frequenzwert 2410, der der Anthracenbande 2 zukommt, in einem Punkte schneidet, dessen Wert auf der X-Achse gleich der ganzen Zahl 7 ist. Daher können die Schwingungsfrequenzen 2315, 2410 und 2564 der drei Fluoreszenzbanden des Anthracens als lineare Funktionen der Zahlen der Fluoreszenzübergänge, bzw. 4, 7 und 12 dargestellt werden. Die Gleichung für die gerade Linie, welche diese Zahlen am nächsten mit den entsprechenden Fre-

quenzen verbindet, ermittelt nach der Methode der kleinsten Quadrate, lautet:

$$y = 31{\cdot}0918\,x + 2191{\cdot}2959,$$

wo y die Schwingungsfrequenz einer gegebenen Fluoreszenzbande und x die Anzahl der Fluoreszenzübergänge, denen diese Bande ihren Ursprung verdankt, bedeutet.

Besteht eine ähnliche Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen der Fluoreszenzbanden von Phenanthren und einer Reihe von ganzen Zahlen von Fluoreszenzübergängen? Da die Frequenzen der Banden 1, 2 und 3 für Anthracen und Phenanthren identisch sind, so sollte naturgemäss folgen, dass die verschiedenen ganzen Zahlen, die den Frequenzen der drei Phenanthrenbanden entsprechen, zueinander in derselben Beziehung oder demselben Verhältnis stehen werden wie die Zahlen 4, 7 und 12, die den Frequenzen der drei Fluoreszenzbanden des Anthracens entsprechen. Eine solche Beziehung kann nur erfüllt sein, wenn der Ausdruck für die lineare Funktion die Gestalt einer Gleichung einer Geraden, welche der Geraden für das Anthracen parallel ist, annimmt. Mit andern Worten, die Linien für Anthracen und Phenanthren müssen parallel sein.

Es ist bereits angenommen worden, dass die 23 Fluoreszenzübergänge des Phenanthrensystems der Schwingungsfrequenz 2778 der Phenanthrenfluoreszenzbande 4 entsprechen. Wenn nun eine gerade Linie durch den Punkt (23, 2778) parallel zur Anthracenlinie (Fig. 7) gezogen wird, schneidet sie die Senkrechten von den Frequenzwerten auf der Y-Achse praktisch bei Punkten, welche auf der X-Achse Werten gleich den ganzen Zahlen 8, 11 und 16 entsprechen. Mit andern Worten, die Schwingungsfrequenzen 2315, 2410, 2564 und 2778 der Phenanthrenfluoreszenzbanden können als lineare Funktionen der Fluoreszenzübergänge 8, 11, 16 und 23 dargestellt werden. Die Gleichung der Geraden, die diese Zahlen am vollkommensten mit den entsprechenden Frequenzen in Beziehung setzt, bestimmt nach der Methode der kleinsten Quadrate, lautet:

$$y = 30{\cdot}8255\,x + 2069{\cdot}7790,$$

wo y die Schwingungsfrequenz einer gegebenen Bande und x die Zahl der Fluoreszenzübergänge, die die Bande verursachen, bedeutet.

Die Abweichungen der berechneten oder theoretischen von den experimentell bestimmten Werten der Schwingungsfrequenzen der Fluoreszenzbanden von Anthracen und Phenanthren sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Anthracen: $y = 31{\cdot}0918\,x + 2191{\cdot}2959$.

A	B	C	D
4	2315	2315·663	+ 0·663
7	2410	2408·938	— 1·062
12	2564	2564·397	+ 0·397

Phenanthren: $y = 30{\cdot}8255\,x = 2069{\cdot}7790$.

A	B	C	D
8	2315	2316·383	+ 1·383
11	2410	2408·859	— 1·141
16	2564	2562·987	— 1·013
23	2778	2778·765	+ 0·765

In den obigen Tabellen enthalten die Kolonnen A die theoretisch bestimmten Zahlen der Fluoreszenzübergänge, die in den linearen Gleichungen für Anthracen und Phenanthren durch x dargestellt werden; die Kolonnen B enthalten die durch y dargestellten, experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen der Fluoreszenzbanden, die Kolonnen C geben die die Frequenzen, wie sie sich aus der Anthracen und der Phenanthrengleichung berechnen. Man beachte, dass die in Kolonne D angeführten Abweichungen der berechneten von den tatsächlichen Schwingungsfrequenzen so klein sind, dass sie in die Fehlergrenzen der experimentellen Beobachtung fallen.

Diese Ergebnisse stützen die Hypothese, dass die Schwingungsfrequenzen der Fluoreszenzbanden sowohl von Anthracen als von Phenanthren als lineare Funktionen der Zahl der Fluoreszenzübergänge, welche in den Systemen der dynamischen Gleichgewichte ihrer bzw. Elektromeren vorkommen, dargestellt werden können. Damit ist der dritte Zweck dieser Abhandlung erfüllt.

Es dürfte jetzt von Interesse sein, Elstons elektronische Erklärung der Fluoreszenzspektra von Anthracen und Phenanthren mit der Hypothese der Fluoreszenzübergänge zu vergleichen. Elston[1]) sagt, dass, wenn wir annehmen, die Fluoreszenz würde durch ein System von Elektronen im Molekül hervorgebracht, wir dann zur Erklärung des Umstands, dass das Fluoreszenzspektrum von Anthracen- (oder Phenanthren-) Dampf aus mehrern über ein kontinuierliches Spektrum superponierten Banden besteht, entweder annehmen können, dass 1. die Elektronen, deren Periode den verschiedenen Banden entsprechen, zahlreicher sind, als diejenigen, die die schwächern, kontinuierlichen Teile der Fluoreszenz hervorrufen, oder 2. dass die erstern in heftigere Schwingungen versetzt werden. Es kann auch angenommen werden

[1]) Astrophysical Journal **25**, 168 (1907).

dass 3. das System von Elektronen in seinen Teilen so eng verbunden ist, dass, wenn es auf irgendeine Weise durch das erregende Licht gestört wird, alle Elektronen im System in Schwingung versetzt werden. Wenn die Störung des Systems durch einen intermediären „Luminophor" erfolgt, so besteht dieser Luminophor zweifellos aus einem verbundenen System von Elektronen, deren Perioden denjenigen des Absorptionsspektrums des Dampfes entsprechen.

Die vorgeschlagene Hypothese der Absorptions- und Fluoreszenzübergänge räumt mit der Annahme des „Luminophors" oder jeder andern Atomgruppe als Ursache der Fluoreszenz auf und bietet statt ihrer ein bestimmtes Bild der Art, auf welche ein Elektronensystem innerhalb des Molekülbaus organischer Verbindungen so wirken kann, dass nicht nur die Absorption, sondern auch die Emission von Licht hervorgerufen wird. Alle die verschiedenen Systeme von Elektronen oder Elektromeren sind durch das zentrische Elektromere und die zentrischen Umlagerungen innig miteinander verknüpft. Wenn das Elektronensystem in einem zentrischen Elektromeren durch das erregende Licht gestört wird, werden phasotropische Elektromere gebildet, und dadurch werden die Systeme dynamischer Gleichgewichte ermöglicht, die die Absorptions- und Fluoreszenzübergänge in sich schliessen. Das Bestehen gewisser Gruppen von Übergängen, deren Schwingungen synchron mit den Lichtwellen bestimmter Frequenz sind, stellt den Ursprung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden dar, deren Schwingungsfrequenzen als lineare Funktionen der Zahl der für ihre Erzeugung beziehentlich in Frage kommenden Absorptions- und Fluoreszenzübergänge dargestellt werden können.

Noch andere Erscheinungen können durch die Hypothese des Absorptions- und Fluoreszenzübergänge gedeutet werden. Stark und Meyer[1]) haben beobachtet, dass für zahlreiche Benzolderivate die Absorptionsgebiete den Fluoreszenzgebieten benachbart liegen oder sie teilweise überdecken. Nichols und Merritt[2]) stellen auch fest, dass die breiten, kontinuierlichen Banden fluoreszierender Stoffe immer mit einer breiten Absorptionsbande vergesellschaftet sind, welch letztere gewöhnlich die Fluoreszenzbande auf der Seite nach dem Violett überlagert, und dass das Absorptionsspektrum von Uranylsalzen aus einer Reihe von Banden besteht, die hinsichtlich ihrer Anordnung und Zahl den Banden des Fluoreszenzspektrums durchaus ähnlich sind. Im Fluoreszenzspektrum des Anthracens beobachtet Elston, dass die Banden über ein von

[1]) Physikal. Zeitschr. 8, 250 (1907).

[2]) Science 33, Nr. 853, 699.

365 $\mu\mu$ bis 470 $\mu\mu$ reichendes kontinuierliches Gebiet überlagert sind, während sich das Absorptionsspektrum kontinuierlich von ungefähr 400 $\mu\mu$ bis zu einem Punkt jenseits 325 $\mu\mu$ erstreckt. Diese Beziehung zwischen den Absorptions- und Fluoreszenzgebieten kann nach der Hypothese der Absorptions- und Fluoreszenzübergänge von zwei Standpunkten aus leicht erklärt werden. 1. Ein Fluoreszenzübergang, wie er vorher definiert worden ist, verursacht sowohl Absorption wie Emission von Licht. 2. Ein gegebener Elektromerentypus kann häufig sowohl in einem Absorptionsübergang als auch in einem Fluoreszenzübergang fungieren, wie sich aus den Tabellierungen der Übergänge auf S. 38, 40 und 42 ergibt. Infolgedessen müssen die Schwingungsperioden dieser verwandten Absorptions- und Fluoreszenzübergänge ebenfalls miteinander verwandt sein. Eine weitere Erörterung dieser Beziehung ist einer spätern Abhandlung vorbehalten.

Schliesslich wäre die Beziehung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz oder Lumineszenz zu betrachten. Wood[1]) behauptet, dass eine befriedigende Theorie der Fluoreszenz drei Forderungen erfüllen muss. 1. Sie muss zwischen Medien, die fluoreszieren, und solchen, die es nicht tun, unterscheiden. Sie muss 2. die Änderung der Wellenlänge und 3. die Zunahme in der Emissionsdauer, welche die Erscheinung der Phosphoreszenz darstellen, erklären. Wood stellt ferner fest, dass gegenwärtig keine befriedigende Theorie der Fluoreszenz besteht. Die ersten beiden Forderungen einer befriedigenden Theorie sind durch die Entwicklung und Anwendung der Hypothese der Absorptions- und Fluoreszenzübergänge erfüllt worden. Die dritte Forderung, nämlich die Erklärung der Phosphoreszenz, kann auch in Ausdrücken der Fluoreszenzübergänge gedeutet werden, unter der allgemein zugestandenen Annahme, dass die Energie des absorbierten Lichtes in der Substanz in Gestalt potentieller Energie der Atome aufgespeichert wird. Wenn nun die erregende Lichtquelle entfernt wird, verursacht diese potentielle Energie, um in strahlende Energie umgewandelt zu werden, eine Änderung der Lage der Elektronen im zentrischen Elektromeren. Eine Störung der Gleichgewichtsbedingung in einem zentrischen Elektromeren verursacht dessen Übergang in seine phasotropischen Elektromeren, und dadurch wird ein System dynamischer Gleichgewichte hervorgerufen, das Fluoreszenzübergänge umfassen wird. Mit andern Worten, wenn die erregende Lichtquelle entfernt wird, findet weitere Lichtemission seitens der Substanz statt, infolge der Fortdauer von Fluoreszenzübergängen, die als

[1]) Physical Optics, Macmillan Co. 569 (1911).

das Medium dienen, durch welches die potentielle Energie des absorbierten Lichtes in Fluoreszenzlicht umgewandelt wird.

Eine versuchsweise Erklärung der Phosphoreszenz von Mineralsalzen kann ebenfalls in Ausdrücken der Fluoreszenzübergänge gegeben werden. Es ist von mehrern Beobachtern gezeigt worden, dass die Wirkung des ultravioletten Lichts auf Mineralsalze Dissociation hervorbringt, und es ist angenommen worden, dass nach der Entfernung der Substanz von der erregenden Lichtquelle Phosphoreszenz als das Resultat der Wiedervereinigung der vorher dissociierten Radikale erzeugt wird. Nun kann die Dissociation eines Salzes MX entweder in seine Ionen $\overset{+}{M}$ und $\overset{-}{X}$ oder molekular in M und X nicht eintreten, falls sich nicht eine Störung der relativen Stellung der Elektronen und Elektronensysteme, die die Radikale M und X darstellen, geltend macht. Daher kann die Annahme gemacht werden, dass die Rückkehr zum undissociierten Zustand MX von Änderungen begleitet ist, die auf irgendeine Weise Fluoreszenzübergängen entsprechen. Während es möglich ist, ein bestimmtes Bild von den Elektronenumlagerungen, die innerhalb der Moleküle solcher Verbindungen wie Benzol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren stattfinden, zu geben, ist es noch nicht möglich, das Bild auf die Elektronensysteme innerhalb eines Atoms auszudehnen. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Kenntnis der Beziehung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzerscheinungen und chemischer Konstitution hauptsächlich durch das, vom Standpunkte dynamischer Gleichgewichte aus betriebene, Studium der elektronischen Formeln oder Elektromeren verschiedener organischer und anorganischer Verbindungen eher als durch das Studium elementarer Stoffe, denen bisher noch keine bestimmten elektronischen Formeln zugeschrieben worden sind, Förderung erfahren wird.

Zum Schluss möchte ich Prof. Lauder, W. Jones und Assistent Professor Louis Brand, University of Cincinnati, für das während der Vorbereitung dieser Abhandlung an den Tag gelegte Interesse und die hilfreichen Anregungen aufrichtigen Dank sagen.

Anmerkung. Korrektur. In den vorhergehenden Abhandlungen dieser Reihe in der Zeitschrift für physikalische Chemie **76**, 4 ist die folgende Korrektur anzubringen: Auf den Seiten 410 und 597 soll in der Gleichung „$y = 21{\cdot}60628\,x + 3769{\cdot}296$“ die Zahl lauten 3679·296 anstatt 3769·296.

Cincinnati, Ohio, U. S. A., University of Cincinnati.

Ein Studium der Methoden zur Bestimmung der Associationsfaktoren von Flüssigkeiten.

Von

D. Tyrer[1]).

(Eingegangen am 15. 3. 12.)

In den letzten Jahren ist erheblicher Zweifel hinsichtlich der Gültigkeit der jetzt in Gebrauch befindlichen Methoden zur Bestimmung des Grads der molekularen Association von Flüssigkeiten entstanden, und es ist wünschenswert geworden, diese Methoden sorgfältig zu untersuchen, um festzustellen, bis zu welchem Ausmasse sie zuverlässig sind. Der Autor beabsichtigt daher, diese Methoden von einem theoretischen Standpunkte aus zu studieren, die mit Hilfe jeder Methode getrennt erhaltenen Ergebnisse zu vergleichen und überdies die Gültigkeit einiger neuen Gleichungen zur Bestimmung der Molekulargewichte von Flüssigkeiten zu prüfen.

Während der letzten zwanzig Jahre ist die Existenz der molekularen Association im flüssigen Zustande sicher festgestellt worden, und es hat sich als möglich herausgestellt, die Flüssigkeiten in zwei Klassen einzuteilen, je nachdem sie aus einfachen Molekülen oder aus mehrern einfachen, miteinander verbundenen oder associierten Molekülen bestehen. Der letztern Klasse gehören fast ausschliesslich Stoffe an, die die Gruppen OH, NH_2, CN, NO_2 enthalten. Es sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, um das, was man den Associationsfaktor einer Flüssigkeit nennt, zu bestimmen. Da die Bedeutung dieses Ausdrucks nicht richtig eingeschätzt zu werden scheint, werden hier einige erklärende Bemerkungen späteres Missverständnis verhüten. In erster Linie ist der Associationsfaktor einer Flüssigkeit eine rein imaginäre Grösse.

Es wird allgemein anerkannt, dass eine associierte Flüssigkeit aus verschiedenen Molekülgattungen von verschiedenem Grad der Zusammengesetztheit besteht. Angenommen z. B., dass das einfachste Molekül der Flüssigkeit die Formel X besitzt, so enthält diese associierte Flüssigkeit Moleküle X_1, X_2, X_3, X_4 usw. in verschiedener Anzahl. Wenn wir

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

alle diese Moleküle zusammenaddieren und das Mittel ziehen, so erhalten wir als durchschnittliches Molekül etwa X_x; x ist dann der Associationsfaktor der Flüssigkeit. Er kann einen beliebigen ganzzahligen oder gebrochenen Wert haben. Der wichtigste zu beachtende Umstand ist, dass die Moleküle X_x nicht wirklich existieren (ausgenommen vielleicht, wenn x zufällig gerade genau eine ganze Zahl ist). Wenn M das normale Molekulargewicht einer associierten Flüssigkeit ist, d. h. das Gewicht des Moleküls X, so ist:

$$xM = \frac{aM + 2bM + 3cM + \cdots \text{ usw.}}{a + b + c + \cdots \text{ usw.}},$$

wo a, b, c usw. die Zahlen der Moleküle X_1, X_2, X_3 usw. in der Flüssigkeit sind.

Daher ist:

$$x = \frac{a + 2b + 3c + \cdots \text{usw.}}{a + b + c + \cdots \text{usw.}}$$

Diese Gleichung definiert den Associationsfaktor x vollkommen. Nun wird in allen Methoden, welche zur Bestimmung des Associationsfaktors einer Flüssigkeit benutzt werden, stillschweigend angenommen (oder vollständig übersehen), dass das System von Molekülen X_1, X_2, X_3 usw. ersetzt werden kann durch ein System, welches nur die eine Molekülgattung X_x enthält, ohne dass dadurch die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit (oder besser diejenigen besondern physikalischen Eigenschaften, welche in der Gleichung der besondern Methode vorkommen) geändert würden. Es wird beabsichtigt, die Gültigkeit dieser Annahme in einem spätern Teil der Abhandlung zu erörtern und vorderhand ihre Genauigkeit anzunehmen und die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der molekularen Association auf dieser Grundlage zu diskutieren. Diese Annahme muss aber nicht aus dem Auge verloren werden.

Es wird auch vorteilhaft sein, hier einige allgemeine Eigenschaften associierter Flüssigkeiten anzuführen. Diese Eigenschaften sind zugleich selbstverständlich und experimentell.

1. Der Associationsgrad einer Flüssigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab.

2. Wenn eine associierte Flüssigkeit verdampft wird, dissociiert sie teilweise oder vollständig in einfache Moleküle. Der gesättigte Dampf einer associierten Flüssigkeit kann daher nicht dieselbe Zusammensetzung haben wie die Flüssigkeit, ausgenommen beim kritischen Druck.

Die physikalischen Eigenschaften einer associierten Flüssigkeit sind

gewöhnlich ganz verschieden von den physikalischen Eigenschaften, die die Flüssigkeit besitzen würde, wenn sie nur aus einfachen Molekülen bestände. Mit andern Worten: die physikalischen Eigenschaften werden meistens durch molekulare Association beeinflusst.

Die Methode von Ramsay und Shields.

Diese Methode ist weit mehr benutzt worden als jede andere. Sie gründet sich auf die Gleichung:

$$\gamma (Mv)^{2/3} = K(T_c - T - d), \qquad (1)$$

wo γ die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit bei der Temperatur T, M das Molekulargewicht, v das spezifische Volumen, T_c die kritische Temperatur, K eine Konstante für alle Flüssigkeiten, die beim Erhitzen nicht dissociieren, und p eine kleine, annähernd konstante Grösse von ungefähr 6° ist. Durch Anwendung der Gleichung auf nichtassociierte Flüssigkeiten wurde gefunden, dass K einen mittlern Wert von 2·12 besitzt[1]). Für eine associierte Flüssigkeit wird Gleichung (1) geschrieben:

$$\gamma (xMv)^{2/3} = K(T_c - T - d). \qquad (2)$$

Nun können wir, wenn wir alle Glieder dieser Gleichung kennen, den Associationsfaktor x berechnen. Wir kennen alle bis auf T_c. In ihrer ersten Arbeit haben Ramsay und Shields[2]) T_c dadurch eliminiert, dass sie zwei Gleichungen für zwei verschiedene Temperaturen nahmen und sie voneinander subtrahierten, oder, was auf dasselbe herauskommt, indem sie Gleichung (2) differenzierten:

$$\frac{d}{dt} \cdot \gamma (Mxv)^{2/3} = -K. \qquad (3)$$

Da x mit der Temperatur variiert, können wir dies schreiben:

$$x^{2/3} \frac{d}{dt} \gamma (Mv)^{2/3} + \gamma (Mv)^{2/3} \frac{d}{dt} x^{2/3} = -K. \qquad (4)$$

Ramsay und Shields nahmen zuerst an, dass das zweite Glied dieser Gleichung vernachlässigt werden könne, d. h. dass x für ein verhältnismässig kleines Bereich nicht merklich mit der Temperatur variiert. Indessen zeigte Ramsay später[3]), dass diese Annahme keineswegs gerechtfertigt ist, und die Methode wurde abgeändert. Die modifizierte Methode bestand in der Auffindung der Konstanten c und μ der Gleichung:

---

[1]) Walden hat kürzlich gezeigt [Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129 (1908)], dass die Gleichung $\gamma (Mv) = K_1 (T_c - T - d_1)$ mit der gleichen Genauigkeit gilt wie die Ramsay-Shieldssche.

[2]) Phil. Trans. A **184**, 647 (1893); Journ. Chem. Soc. **63**, 1089 (1893).

[3]) Proc. Roy. Soc. **56**, 175 (1894).

$$\gamma (Mv)^{2/3} = \frac{c(T_c - T - d)}{1 + \mu (T_c - T)},$$

mit welcher es sich als möglich erwies, die Beziehung zwischen der molekularen Oberflächenenergie und der Temperatur auszudrücken. Der Wert von $(Mv)^{2/3}$, der sich aus dieser experimentellen Gleichung ergibt, wird dann in Gleichung (2) substituiert, und dann finden wir beim Differenzieren, dass:

$$\frac{dx^{2/3}}{dt} = -\frac{K\mu}{c}.$$

Durch Substitution dieses Werts in Gleichung (4) lässt sich x berechnen, da dann alle andern in der Gleichung enthaltenen Glieder experimentell sind. Das Ergebnis dieser Modifikation war eine sehr erhebliche Verminderung der früher gefundenen Werte der Associationsfaktoren. Z. B. betrug der erste Wert von x für Methylalkohol bei 30° ungefähr 3·4 und nach der abgeänderten Methode 2·3, ein ungefähr 40% niedrigeres Resultat als der zuerst gefundene Wert. Der Associationsfaktor von Äthylalkohol bei 30° fiel von 2·7 auf 1·6 und für Essigsäure von 3·6 auf 2·1.

Und doch haben trotz dieser grossen Unterschiede spätere Forscher die alte Formel, die offenkundig vollkommen falsch ist, weiter verwendet[1]). Natürlich ist die Berechnung des Associationsfaktors auf Grund der korrigierten Formel eine schwierigere Aufgabe, als sie früher war, aber dies ist keine Entschuldigung für die Bestimmung von Resultaten, die, wie Ramsay selbst gezeigt hat, wenig oder gar keine Bedeutung haben.

Indessen enthält die korrigierte Formel noch bedenkliche Irrtümer und Annahmen.

Es ist wiederholt nachdrücklich geltend gemacht worden[2]), dass der Wert von K in Gleichung (1) nicht streng konstant ist, sondern bis zu einem gewissen Grade von der Natur des Stoffs abhängt. Z. B. fand Walden[3]), dass für Tristearin $K = 6{\cdot}21$, während nach der Gleichung K nur für eine associierte Flüssigkeit variieren kann, und dann ist es niedriger als der normale Wert 2·12. Die Gleichung scheint sicherlich

[1]) Z. B. Getman, Amer. Chem. Journ. **44**, 145 (1910); Carrara u. Ferrari, Gazz. chim. ital. **36**, 419 (1906); Turner und Merry, Trans. **97**, 2069 (1910).

[2]) Dutoit u. Friderich, Compt. rend. **130**, 327 (1900); Guye u. Homfray, Journ. Chim. Phys. **1**, 529 (1904); Guye u. Bolle, ebenda **3**, 40 (1905); Carrara und Ferrari, Gazz. chim. ital. **36**, 424 (1906); Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 555 (1910).

[3]) Loc. cit.

auf Substanzen von hohem Molekulargewicht unanwendbar zu sein. Aber diesen Einwand können wir übergehen, solange wir die Gleichung auf Stoffe von verhältnismässig einfachen Formeln anwenden.

Es besteht noch ein ernsterer Einwand, der früher noch nicht beachtet worden zu sein scheint. Es muss im Auge behalten werden, dass sich die Gleichung auf eine Flüssigkeit bezieht, die nur die eine Molekülgattung X_x enthält, und der Wert von γ muss für ein solches System genommen werden, das mit Dampf von dem gleichen Grad der Komplexbildung im Gleichgewicht steht. Das ist aber nicht der Fall, da der Dampf fast immer in einfache Moleküle dissociiert ist. Natürlich wird dieser Fehler nur von Bedeutung, wenn die Dichte des gesättigten Dampfs merklich ist. Dennoch ist er wichtiger, als man bei oberflächlicher Betrachtung annehmen sollte, denn der wichtige Ausdruck in der Gleichung ist nicht $(Mv)^{2/3}$, sondern der Differentialquotient $\frac{d}{dt}(Mv)^{2/3}$, der ernstlicher beeinflusst wird. Dieses Argument schränkt sicherlich die Anwendung der Gleichung auf niedrige Temperaturen, etwa unterhalb des Siedepunkts ein. Auch von diesem Einwand können wir absehen, solange die Anwendung der Gleichung innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen gehalten wird.

Es besteht noch ein anderer Einwand, der wesentlich ist.

Wie bereits hervorgehoben, hat Ramsay selbst darauf hingewiesen, dass x nicht als konstant angenommen werden kann. Aber er hat offenbar die Tatsache übersehen, dass auch T_c, die kritische Temperatur, nicht als konstant betrachtet werden kann. Es ist einleuchtend, dass, wenn das Molekül X_x beim Verdampfen dissociiert, der Siedepunkt und die kritische Temperatur früher erreicht werden, als wenn das Molekül nicht dissociierte, denn der Siedepunkt (und die kritische Temperatur ist ihm proportional) ist der Punkt, bei welchem die Konzentration der Dampfmoleküle einem Druck von einer Atmosphäre entspricht. Da mit steigender Temperatur die Moleküle X_x in der Flüssigkeit teilweise dissociieren, muss die wahre kritische Temperatur der Flüssigkeit bei jedem Temperaturgrad fallen, und der Minimalpunkt ist die beobachtete kritische Temperatur. Die richtige Differentiation der Gleichung (2) sollte daher lauten:

$$x^{2/3}\frac{d}{dt}(\gamma Mv)^{2/3} + \gamma (Mv)^{2/3}\frac{dx^{2/3}}{dt} = K\frac{dT_c}{dt} + K.$$

In ihrer ersten Abhandlung haben Ramsay und Shields den zweiten und dritten Ausdruck dieser Gleichung vernachlässigt, und in ihrer korrigierten Gleichung wird der zweite Ausdruck berücksichtigt,

aber nicht der dritte. Die Berücksichtigung des zweiten Ausdrucks verursacht ein Fallen des Werts von x, und die Berücksichtigung des dritten verursacht ein Steigen desselben. Es ist deshalb klar, dass die korrigierten Ergebnisse Ramsays für x zu niedrig sind. Wahrscheinlich stellt die ursprüngliche, nicht abgeänderte Gleichung die Wahrheit besser dar als die korrigierte Gleichung, doch hängt das natürlich von den relativen Werten des zweiten und dritten Glieds der obigen Gleichung ab. Es ist möglich, dass der dritte Ausdruck eine grössere Wirkung besitzt als der zweite, in welchem Falle selbst der ursprüngliche, von Ramsay und Shields berechnete Wert von x zu niedrig sein würde. Dass die nach der modifizierten Ramsayschen Methode erhaltenen Resultate ganz sicher zu niedrig sind, kann bewiesen werden, indem man für T_c in Gleichung (2) die beobachteten kritischen Temperaturen substituiert und dann x direkt berechnet. Da die beobachtete kritische Temperatur einer associierten Flüssigkeit beträchtlich niedriger sein muss als die wirkliche kritische Temperatur, die einem bestimmten Associationszustand entspricht, müssen die Werte des so berechneten Associationsfaktors viel zu klein sein. Dennoch sind, wie sich in der folgenden Tabelle zeigt, in zwei Fällen die Werte tatsächlich höher als die von Ramsay berechneten.

Tabelle 1.

Flüssigkeit	Temperatur	x	x (*Ramsay*)
Methylalkohol	20°	2·16	2·32
	70	2·04	2·17
	80	1·99	2·14
Äthylalkohol	20	1·65	1·65
	40	1·59	1·59
	60	1·51	1·52
Essigsäure	20	2·19	2·13
Wasser	0	1·82	1·71
	20	1·73	1·64
	40	1·61	1·58

In den beiden letzten Fällen sind die durch Substitution der beobachteten kritischen Temperatur in Gleichung (2) berechneten und in Kolonne 3 enthaltenen Werte grösser als die von Ramsay erhaltenen, und in den beiden andern Fällen kommen sie einander sehr nahe. Es ist daher der Schluss zwingend, dass die modifizierte Methode von Ramsay viel zu niedrige Resultate liefert. Die ursprüngliche Methode von Ramsay und Shields gibt wahrscheinlich bessere Resultate, obgleich es möglich ist, dass selbst diese zu niedrig sind.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung versuchte Batschinski[1]), Associationsfaktoren direkt aus Gleichung (2) zu bestimmen, indem er für T_c wirkliche, mit Hilfe der folgenden empirischen Beziehung berechnete Werte substituierte:

$$\frac{T_c \varrho_c^{1/7}}{(\eta T^3)^{2/7}} = 16{\cdot}31.$$

Darin ist T_c die kritische Temperatur einer beliebigen Flüssigkeit, ϱ_c ihre kritische Dichte und η ihre Viskosität bei der Temperatur T. Diese Gleichung gilt augenscheinlich für nichtassociierte Flüssigkeiten und sollte daher für eine associierte Flüssigkeit gelten, deren Moleküle X_x sind. Mit Hilfe dieser Beziehung berechnete Batschinski die wahren kritischen Temperaturen einiger associierten Flüssigkeiten und bestimmt dann durch direkte Anwendung von Gleichung (2) die Associationsfaktoren. In der folgenden Tabelle sind unter x (*B.*) die von ihm auf diese Weise erhaltenen Werte angegeben und zum Vergleich sind auch unter x (*R.* und *S.*) die Zahlen angeführt, die Ramsay und Shields nach ihrer ursprünglichen Methode berechneten und unter x(*R.*) die „korrigierten" Werte von Ramsay.

Tabelle 2.

Flüssigkeit	Temperatur	x (*B.*)	x (*R.* u. *S.*)	x (*R.*)
Methylalkohol	20°	3·43	3·5	2·32
Äthylalkohol	20	4·43	2·8	1·65
	40	4·03	2·6	1·59
	60	3·65	2·4	1·52
Essigsäure	20	3·47	3·7	2·13
	40	3·18	3·5	2·06
	60	2·99	3·3	1·99
Wasser	0	2·82	3·8	1·71
	20	2·13	3·7	1·64
	40	1·73	3·2	1·58

Ausgenommen die Fälle von Äthylalkohol und Wasser stimmen Batschinskis Resultate ziemlich gut mit den ursprünglichen Werten von Ramsay und Shields überein. Die Batschinskische Methode ist keinem von den frühern Einwänden ausgesetzt, indessen enthält sie einen sehr bedenklichen Fehler. Bei der Berechnung der kritischen Temperatur mit Hilfe der oben angegebenen empirischen Beziehung verwandte Batschinski als kritische Dichte ϱ_c die beobachtete kritische

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 665 (1911).

Dichte bei der beobachteten kritischen Temperatur, während der Wert, der wirklich hätte Verwendung finden sollen, die kritische Dichte bei der wahren kritischen Temperatur der Flüssigkeit, die ausschliesslich aus Molekülen x_x besteht, ist.

Es ist zweckmässig, hier zu erörtern, welches der Wert dieser wahren kritischen Dichte im Vergleich zu der beobachteten kritischen Dichte ist. Nun kann mit Hilfe der Koppschen Atomvolume das Molekularvolumen einer jeden Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt berechnet werden, und hieraus lässt sich mittels des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände das kritische Volumen und die kritische Dichte ermitteln. Nehmen wir eine aus Molekülen X_x bestehende Flüssigkeit. Es sei die Summe der Koppschen Atomvolumina für das einfache Molekül X Σv. Dann ist die Dichte der Flüssigkeit bei ihrem wahren Siedepunkt:

$$\frac{Mx}{x\Sigma(v)} = \frac{M}{\Sigma(v)}.$$

Aber es findet sich, dass dieser Wert mit dem bei dem beobachteten Siedepunkt experimentell gefundenen Resultat identisch ist. Nehmen wir an, dass die Flüssigkeit bei ihrem beobachteten Siedepunkt die Molekularformel X_x' besitzt. Dann ist, da der Dampf dissociiert ist, der wahre Siedepunkt von X_x' höher und deshalb die Dichte kleiner. Nach den Koppschen Atomvolumina sollte sie die gleiche sein, wie eben dargetan worden ist. Die anscheinende Anomalie beruht auf der Tatsache, dass das Sauerstoffatom zwei Atomvolumina besitzt, 7·8 und 12·2. Der kleinere Wert kommt dem Hydroxylsauerstoff zu, und es ist dieser Wert, der in den obigen Betrachtungen angenommen worden ist. Aber bei der Ableitung dieses Werts für den Hydroxylsauerstoff betrachtete Kopp die Moleküle als einfach und nicht als associiert.

Welches aber ist das Atomvolumen von Sauerstoff in einem associierten Molekül? Sicherlich muss es grösser sein als 7·8, und da der einzige andere Wert, der dem Sauerstoff jemals zuerteilt werden musste, 12·2 ist, so ist es das richtigste, diese Zahl als das Atomvolumen des Sauerstoffs in einem associierten Hydroxylmolekül anzunehmen. Indem wir das Verhältnis der Dichten beim Siedepunkt und der kritischen Temperatur zu 2·7 annehmen, können wir wahre Werte für die kritische Dichte berechnen und Batschinskis Zahlen dementsprechend korrigieren. In der folgenden Tabelle sind unter $x(B)$ die Batschinskischen Resultate und unter x dieselben Resultate, aber auf der eben erklärten Grundlage korrigiert, angegeben.

Tabelle 3.

Flüssigkeit	Temperatur	$x(B)$	x
Methylalkohol	20°	3·43	3·81
Äthylalkohol	20	4·43	5·37
	40	4·03	4·91
	60	3·65	4·48
Essigsäure	20	3·47	4·74
	40	3·18	4·55
	60	2·99	4·43
	80	2·85	4·16
Wasser	0	2·82	6·63
	20	2·13	5·60
	40	1·73	4·75
	60	1·45	4·30

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, besteht das Ergebnis der Korrektion in einer beträchtlichen Erhöhung der Werte von Batschinski. Die in der obigen Tabelle angegebenen Werte von x kommen der Wahrheit wahrscheinlich näher als alle andern bisher erhaltenen Resultate. Die Methode ist frei von den Einwänden gegen die Ramsay-Shieldssche Methode. Die einzigen Schwächen sind, dass sie auf eine Menge von Annäherungen gegründet ist, und dass die Gültigkeit der Batschinskischen Gleichung zur Bestimmung der kritischen Temperatur etwas fraglich ist. Diese qualitative Beobachtung aber kann mit Sicherheit gemacht werden: Die Associationsfaktoren von Flüssigkeiten sind erheblich grösser als bisher angenommen. Der grosse Wert für Wasser in der obigen Tabelle ist bemerkenswert. Es ist dem Autor immer als sehr unwahrscheinlich vorgekommen, dass Wasser als das erste Glied einer Reihe von Hydroxylverbindungen einen kleinern Associationsfaktor besitzen sollte als die Alkohole. Der in der Tabelle angegebene Wert erscheint viel plausibler.

Bevor wir zur Erörterung anderer Methoden übergehen, sei der Leser daran erinnert, dass die Gültigkeit aller vorangehenden Methoden immer noch auf der Annahme beruht, dass eine associierte Flüssigkeit, die aus dem komplexen Molekülsystem X_1, X_2, X_3 usw. besteht, durch ein System ersetzt werden kann, das nur die eine Molekülgattung X_x enthält, ohne dass dadurch die physikalischen Konstanten, die in den Gleichungen der Methoden enthalten sind, geändert würden. Die Erörterung dieses Punktes wird indessen auf ein späteres Stadium verschoben werden.

Damit eine Gleichung zwischen den physikalischen Eigenschaften

einer Flüssigkeit zur Bestimmung von Associationsfaktoren verwendbar sei, muss sie den folgenden Bedingungen genügen:

1. Sie muss das Molekulargewicht natürlich als ein Glied enthalten.

2. Sie muss eine Konstante enthalten, die für alle nichtassociierten Flüssigkeiten die gleiche ist.

3. Experimentell unbestimmbare Grössen müssen bei der Differentiation verschwinden oder müssen durch bestimmbare Glieder ersetzbar sein.

Der Autor hat verschiedene Beziehungen untersucht, mit der Absicht, sie zur Bestimmung von Associationsfaktoren zu verwenden.

Whitaker[1]) hat die folgende empirische Beziehung entdeckt:

$$KTl = \gamma - T\frac{d\gamma}{dt} \tag{5}$$

wo K eine nur von der Natur der Flüssigkeit abhängige Konstante und l die innere latente Wärme ist. Kleeman[2]) hat gezeigt, dass der Wert von K für eine beliebige Flüssigkeit durch die folgende Gleichung gegeben ist:

$$K = \frac{0{\cdot}557\, m^{1/3}\varrho_c^{2/3}}{T_c}.$$

Durch Substitution in Gleichung (5) erhalten wir:

$$l = K_1 \frac{\gamma - T\dfrac{d\gamma}{dt}}{m^{1/3}\varrho_c^{2/3}} \cdot \frac{T_c}{T},$$

wo K_1 für alle Flüssigkeiten konstant ist.

Nun ist l auch durch die folgende Gleichung gegeben[3]):

$$l = \frac{K_2 T_c}{\varrho_c^2 m}(\varrho_L^2 - \varrho_v^2),$$

wo ϱ_L und ϱ_v Dichten von bzw. der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes sind. Durch Vernachlässigung von ϱ_v^2 bei niedrigen Temperaturen finden wir:

$$K_3 = \frac{\left(\gamma - T\dfrac{d\gamma}{dt}\right) m^{2/3}\varrho_c^{4/3}}{T\varrho_L^2}$$

oder indem wir ϱ_c durch $k\varrho_s$ ersetzten, wo ϱ_s die Dichte beim Siedepunkt ist, erhalten wir:

$$K_4 = \frac{\left(\gamma - T\dfrac{d\gamma}{dt}\right) m^{2/3}\varrho_s^{4/3}}{T\varrho_L^2}. \tag{6}$$

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **81**, 21 (1908).

[2]) Phil. Mag. **18**, 6. 39 (1909).

[3]) Kleeman, Phil. Mag. **20**, 664 (1910).

Der Autor hat diese Gleichung geprüft und gefunden, dass sie sehr gut erfüllt ist. K_4 hat den Wert 3·57. Für eine associierte Flüssigkeit wird $m\ M_x$. Alle Glieder werden experimentell bestimmt neben $\frac{d\gamma}{dt}$, das durch die Änderung von x mit der Temperatur beeinflusst wird. Offenbar ist der Wert von $\frac{d\gamma}{dt}$, den wir für eine associierte Flüssigkeit nehmen müssen, der (imaginäre) Wert, wenn x konstant ist. Diesen können wir theoretisch ermitteln, indem wir die Ramsay-Shieldssche Gleichung differenzieren und dabei x als konstant setzen:

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{2{\cdot}12}{x^{2/3}(Mv)^{2/3}} - \frac{\gamma}{(Mv)^{2/3}} - \frac{d}{dt}(Mv)^{2/3}.$$

Durch Einführung dieses Ausdrucks für $\frac{d\gamma}{dt}$ in Gleichung (6) reduziert sich die sich ergebende Gleichung auf:

$$x = \left[\frac{3{\cdot}57 - 2{\cdot}12\left(\frac{\varrho_g}{\varrho_L}\right)^{4/3}}{\gamma\left(\frac{\varrho_g}{\varrho_L}\right)^{4/3}\left(\frac{M^{2/3}}{T\varrho_L^{2/3}} + \frac{d}{dt}(Mv)^{2/3}\right)}\right]^{3/2}.$$

Ein Beispiel von der Anwendung dieser Gleichung geben die folgenden Fälle:

Wasser:		Methylalkohol:	
Temperatur	x	Temperatur	x
0°	1·96	20°	2·41
10	2·05		
20	2·17		

Obgleich diese Methode frei von den Einwänden gegen die Ramsay-Shieldssche Methode ist, ist sie doch andern Erwägungen ausgesetzt, wie alle Methoden, die auf der Oberflächenspannung beruhen. Dies führt zu einer Betrachtung der Gültigkeit der bisher gemachten Annahme, dass die physikalischen Eigenschaften eines Systems von Molekülen X_1, X_2, X_3 usw. die gleichen sind wie die physikalischen Eigenschaften einer reinen Flüssigkeit, deren Molekül X_x ist. Auf dieser Annahme beruhen alle Methoden zur Bestimmung von Associationsfaktoren.

Gewisse Anhaltspunkte über diesen Punkt können aus einem Studium der physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen gewonnen werden. Betrachten wir zuerst die Oberflächenspannung. Ramsay und Aston[1]) haben die Oberflächenspannung von Flüssigkeitsgemischen

[1]) Proc. Roy. Soc. **56**, 182 (1894).

untersucht und gefunden, dass das gewöhnliche additive Gesetz der Mischungen für die Oberflächenspannung gilt. Es würde hieraus bei der ersten Betrachtung folgen, dass die obige Annahme im Falle der Oberflächenspannung gültig ist. Nun wird es allgemein gelten gelassen, dass die Oberflächenschicht einer Flüssigkeit weniger dicht ist als das Innere[1]), und obgleich ein Gemisch zweier Flüssigkeiten A und B in der Oberflächenschicht dieselbe Zusammensetzung haben würde als im Innern der Flüssigkeitsmasse, würde die Zusammensetzung eines Systems X_1, X_2, X_3 usw. an der Oberfläche nicht die gleiche sein wie im Innern, eine Tatsache, die aus dem Massenwirkungsgesetz folgt, da die einfachern Moleküle des Systems durch die Dissociation der komplizierten gebildet werden. Die gemessene Oberflächenspannung einer Flüssigkeit bezieht sich natürlich auf die Oberfläche und ist daher bei einer associierten Flüssigkeit dem mittlern Associationsgrade an der Oberfläche und nicht demjenigen in der Flüssigkeitsmasse proportional.

Es folgt deshalb, dass alle Methoden zur Bestimmung des Associationsfaktors einer associierten Flüssigkeit, die auf Oberflächenspannungsmessungen beruhen, ungültig sind.

Da der mittlere Associationsfaktor an der Oberfläche einer associierten Flüssigkeit kleiner sein muss als im Innern der Flüssigkeitsmasse, können wir die folgende qualitative Schlussfolgerung hinsichtlich der aus Oberflächenspannungsmethoden berechneten Werte ziehen.

Die mit Hilfe von Oberflächenspannungsdaten berechneten Werte der Associationsfaktoren associierter Flüssigkeiten sind zu klein. Es ist unmöglich, einen Begriff von dem Fehler bei den Oberflächenspannungsmethoden zu geben.

Wir wollen jetzt zu einer eingehenden Betrachtung anderer Methoden übergehen, die zur Messung von Associationsfaktoren vorgeschlagen worden sind. Die Gültigkeit der obigen Annahme hinsichtlich anderer physikalischer Eigenschaften wird erörtert werden, je nachdem die Gelegenheit sich dazu bietet.

Die Longinescusche Methode.

Longinescu[2]) hat gezeigt, dass die folgende Gleichung für nichtassociierte Flüssigkeiten gilt:

[1]) Es spricht sehr viel hierfür, aber es würde zu viel Raum beanspruchen, hier darauf einzugehen. Selbst wenn die Sache als zweifelhaft betrachtet wird, würde die Unsicherheit den Wert jeder Methode, die auf Messungen der Oberflächenspannung beruht, vernichten.

[2]) Ann. Scien. Univ. Jassy **1**, 359 (1901); das. III, 126 (1903); Journ. Chim. Phys. **6**, 552 (1908).

$$n = \left(\frac{T_s}{CD}\right)^2,$$

wo n die Anzahl der Atome bedeutet, welche in dem Molekül einer Flüssigkeit, deren Siedepunkt T_s, und deren Dichte bei 0° D ist, enthalten sind. C ist eine Konstante für alle Flüssigkeiten annähernd gleich 100. C ist nicht ganz konstant, aber für unsere Erörterung können wir annehmen, dass es konstant sei. Ist eine associierte Flüssigkeit gegeben, so verwendet Longinescu diese Gleichung, um n und somit den Associationsfaktor zu bestimmen. Aber für T_s und D verwendet er nicht die wahren Werte einer Flüssigkeit X_x, sondern die für das Gemisch X_1, X_2, X_3 usw. beobachteten Werte. Wenn wir die Gleichung auf die Temperatur von 0° beschränken, so wird D das gleiche sein wie der beobachtete Wert, aber der wahre Wert von T_s wird viel höher sein als der beobachtete. Es folgt daher, dass die mittels dieser Gleichung berechneten Werte des Associationsfaktors viel zu klein sein werden. Wir können schliessen, dass die Longinescusche Gleichung auf die Bestimmung von Associationsfaktoren vollkommen unanwendbar ist.

Die Traubesche Methode.

J. Traube[1]) hat eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte von Flüssigkeiten erfunden, die nur die Ermittlung der Dichte der Flüssigkeit erfordert. Das von einem gegebenen Gewicht einer Flüssigkeit eingenommene Volumen besteht aus zwei Teilen: 1. dem Volumen, das von den Molekülen selbst ausgefüllt wird, 2. dem Volumen der Zwischenräume. Für eine konstante Anzahl von Molekülen ist diese letztere Grösse konstant, und für ein Mol beträgt sie 25·9. Sie wird das molekulare Kovolumen genannt. Nun hat Traube gefunden, dass das von den Molekülen eingenommene Volumen hauptsächlich eine additive Eigenschaft der Atome ist, obgleich es auch bis zu einem gewissen Grade konstitutiv ist.

Die Gleichung der Methode kann ausgedrückt werden:

$$\frac{Mx}{d} = x\Sigma(v) + 25{\cdot}9\,;$$

hierin ist M das normale Molekulargewicht, x der Associationsfaktor, d die beobachtete Dichte bei einer Temperatur von 15° und $\Sigma(v)$ die Summe der Atomvolumina. Da nun diese letztere Grösse auch kon-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 410, 2722, 2728, 2924 (1895); **29**, 1023 (1896); **30**, 265 (1897); Zeitschr. f. anorg. Chemie **8**, 338 (1895).

stitutive Faktoren einschliesst, ist es notwendig, die Konstitution des Moleküls oder zumindest einen grossen Teil davon zu kennen.

Für nichtassociierte Flüssigkeiten ($x = 1$) scheint diese Gleichung mit den Tatsachen nahe übereinzustimmen, wenn sie aber zur Bestimmung von x für associierte Flüssigkeiten verwendet wird, unterliegt sie sehr ernsten Einwänden. Der grundsätzliche Fehler der Methode ist, dass die Atomvolumina der Atome in einem associierten Molekül nicht bekannt sind, denn es ist offenbar notwendig, x in besondern Fällen zu kennen, bevor diese allerwichtigsten Grössen bestimmt werden können. Traube macht die stillschweigende Annahme, dass die Atomvolumina von Atomen in nichtassociierten Molekülen die gleichen sind wie in associierten Molekülen, ein Punkt, der unmöglich zu beweisen ist, ausgenommen durch die genaue Bestimmung von n nach einer unabhängigen Methode. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Annahme durchaus falsch ist, denn wenn, wie es die allgemeine Ansicht zu sein scheint, der Hydroxylsauerstoff in einem associierten Molekül vierwertig ist, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass er dasselbe Volumen besitzen wird wie zweiwertiger Sauerstoff. Es könnte die Ansicht ausgesprochen werden, dass bei einer Hydroxylverbindung, in der die Hydroxylgruppe an eine sehr grosse Gruppe gebunden ist, der Associationsfaktor wahrscheinlich nicht merklich grösser als 1 ist, und dass daher in diesem Falle ein richtiges Atomvolumen für Hydroxylsauerstoff erhalten werden konnte. Aber Traube selbst hat gezeigt, dass, wenn das Molekül sehr gross ist, das molekulare Kovolumen nicht mehr konstant ist[1]).

Zur sichern Anwendung der Traubeschen Methode wäre es notwendig, die Konstitution des associierten Moleküls und den quantitativen Wert jeder konstitutionellen Anordnung zu kennen. Da wir nichts darüber wissen, und es unmöglich erscheint, sie zu bestimmen, müssen wir schliessen, dass die Traubesche Methode vollkommen unanwendbar ist. Die von Traube berechneten Werte der Associationsfaktoren sind sehr wahrscheinlich viel zu klein. Für flüssige Essigsäure fand er:

$$x = 2{\cdot}1\,^{2}),$$

aber der Dampf von Essigsäure besteht praktisch aus Doppelmolekülen, und es folgt daher aus dem Massenwirkungsgesetz, dass im flüssigen Zustand der Associationsgrad viel grösser als 2 : 1 sein muss.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1023 (1896).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **8**, 338 (1895).

Die Guyesche Methode.

Eine Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten von Flüssigkeiten ist von Guye vorgeschlagen worden[1]). Die Gleichung der Methode kann geschrieben werden:

$$M_x R \cdot \frac{p_c}{T_c} = K,$$

wo T_c die kritische Temperatur, p_c der kritische Druck, M das Molekulargewicht, R die spezifische Refraktion und K eine Konstante ist. Für normale Flüssigkeiten hat sich für K ein Wert von annähernd 1·85 ergeben, obgleich derselbe für stark variierende Stoffe etwas schwankt. Diese Methode liefert uns nur das Molekulargewicht und den Associationsfaktor bei der kritischen Temperatur. Da bei der kritischen Temperatur der Dampf- und der Flüssigkeitszustand identisch sind, sind die beobachteten Werte von T_c und p_c für eine associierte Flüssigkeit, deren Formel bei T_c X_x ist, die wahren Werte, die in die Gleichung eingesetzt werden müssen, und die Methode ist daher frei von den meisten Einwänden, die gegen die andern, bereits besprochenen Methoden erhoben worden sind. Es wird aber die Annahme gemacht, dass der kritische Koeffizient $\frac{T_c}{p_c}$ für das System von Molekülen X_1, X_2, X_3 usw. derselbe ist wie für die Flüssigkeit, die ausschliesslich aus Molekülen X_x besteht. Diese Annahme ist indessen gerechtfertigt, denn Guye hat gezeigt, dass für ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten der Wert von $\frac{T_c}{p_c}$ derselbe ist wie der unter Annahme des additiven Mischungsgesetzes berechnete. Dasselbe Gesetz gilt auch für die spezifische Refraktion von Gemischen. Wir können daher schliessen, dass die Guyesche Methode annähernd richtige Werte der Associationsfaktoren von Flüssigkeiten bei deren kritischen Temperaturen geben wird. Es ist bedauerlich, dass die Nützlichkeit der Methode sehr beträchtlich durch die Beschränkung auf die kritische Temperatur vermindert wird.

Praktisch alle Methoden, die bisher zur quantitativen Bestimmung des Associationsgrads einer Flüssigkeit vorgeschlagen worden sind, sind mit Ausnahme der letzten Guyeschen Methode als ganz unzuverlässig befunden worden. Natürlich kann jede der Methoden ganz unbedenklich dazu benutzt werden, festzustellen, ob eine gegebene Flüssigkeit associiert ist oder nicht, aber das ist eine ganz andere Aufgabe als die Bestimmung des Associationsgrads.

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 206; Compt. rend. **110**, 141 (1890); Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 34 (1895); Ann. Chim. Phys. [6] **26**, 97 (1892).

Seit 1893, der ersten Veröffentlichung der Ramsay-Shieldsschen Methode, sind zahlreiche Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten entdeckt worden, die durch die molekulare Association beeinflusst werden. Der Autor hat die meisten dieser Beziehungen geprüft, aber es fand sich keine, die eine Methode zur Bestimmung des Associationsfaktors einer Flüssigkeit geliefert hätte. Es scheint, dass die einzige physikalische Eigenschaft, die eine leidliche Aussicht darauf bietet, die Grundlage einer befriedigenden Methode zu werden, die Kompressibilität von Flüssigkeiten ist, aber leider ist das experimentelle Material vorderhand viel zu dürftig, um eine Bearbeitung zu lohnen. Der Autor hat indessen mehrere Methoden zur Bestimmung von Associationsfaktoren zwischen gewissen Grenzen entdeckt, aber das Studium derselben ist einer spätern Abhandlung vorbehalten.

Schlussfolgerungen.

1. Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der molekularen Associationsfaktoren von Flüssigkeiten sind mit Ausnahme der Guyeschen Methode grundfalsch und durchaus unbefriedigend. Die Methode von Guye liefert nur bei der kritischen Temperatur richtige Resultate.

2. Alle Methoden, die auf der Oberflächenspannung beruhen, sind unzuverlässig, da der Zustand der Oberfläche einer Flüssigkeit sehr wahrscheinlich von demjenigen in dem Innern der Flüssigkeit recht verschieden ist. Gegen die viel benutzte Methode von Ramsay und Shields und ihre Abänderungen sind auch andere grundsätzliche Einwände zu erheben.

Die mit Hilfe dieser Methode erhaltenen Ergebnisse müssen zu klein sein.

3. Eine wahre Gleichung zur Bestimmung von Associationsfaktoren muss die folgenden Bedingungen erfüllen:

a) Sie muss eine Konstante enthalten, die für alle Flüssigkeiten gleich ist, unabhängig von der Konstitution der Stoffe.

b) Sie muss das Molekulargewicht als ein Glied enthalten.

c) Alle andern Glieder müssen experimentell bestimmbar sein und müssen sich alle auf denselben Molekularzustand beziehen, oder wenn sie nicht experimentell bestimmbar sind, so muss es möglich sein, sie durch Differentiation oder auf eine andere geeignete Weise herauszuschaffen.

d) Alle involvierten physikalischen Grössen müssen von der in der Flüssigkeit anwesenden Anzahl von associierten Molekülgattungen

unabhängig sein; d. h. sie müssen dem Associationsfaktor streng proportional sein.

e) Alle in die Gleichung eingeschlossenen physikalischen Glieder dürfen nur von der Natur der Masse der Flüssigkeit abhängen und dürfen keine lokalisierten Eigenschaften, wie Oberflächenspannung und Dampfdruck sein; und sie müssen auch unabhängig von der Dampfphase sein oder sich auf einen Zustand beziehen, in dem der Einfluss der Dampfphase zu vernachlässigen ist.

4. Die Ramsay-Shieldssche Methode befriedigt nicht vollständig die Bedingungen a, c und e. Batschinskis Abänderung der Ramsay-Shieldsschen Methode verstösst gegen die Bedingungen c und e. Longinescus Methode erfüllt nicht die Bedingungen c, d und e, und die Kovolummethode gibt keine Befriedigung hinsichtlich a. Die nur bei der kritischen Temperatur anwendbare Methode von Guye ist die einzige, die wenigstens annähernd alle Bedingungen erfüllt.

Manchester, The Chemistry Departement, The University.
Januar 1912.

Eine Quecksilberlampe für quantitative photochemische Untersuchungen im Ultraviolett.

Von

Fritz Weigert.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 3. 12.)

In der Literatur ist eine Reihe von Quecksilberdampflampen aus Quarzglas beschrieben, welche sich durch ihre Konstruktion für das Studium der intensiven chemischen Wirkungen des ultravioletten Strahlengebiets besonders gut eignen. Die hier zu beschreibende neue Konstruktion soll nicht ein Versuch sein, auf einem neuen Wege das Ziel zu erreichen, welches sich Fischer und Braehmer[1]), Chapman und seine Mitarbeiter[2]) und Coehn[3]) gesteckt haben, die Wirkung der Strahlung möglichst vollkommen auszunutzen, um kräftige chemische Effekte zu erzielen, es ist vielmehr beabsichtigt, unter Verzicht auf den grössten Teil der Strahlungsenergie, die Versuchsanordnung für quantitative Untersuchung von Gasreaktionen geeignet zu machen. Die drei erwähnten Lampenkonstruktionen erreichen die möglichst vollkommene Ausnutzung der Strahlung dadurch, dass Lampe und Reaktionsgefäss so kombiniert sind, dass der Quecksilberlichtbogen das aus Quarzglas bestehende Reaktionsgefäss mantelartig umgibt. Ein Nachteil ist jedoch die starke Temperaturerhöhung der zu untersuchenden Gase durch die direkte Wärmewirkung des Bogens. Es muss daher das Gas durch Wasserkühlung auf eine niedere Temperatur gebracht werden. Dies erreichen Fischer und Braehmer durch Einführung eines röhrenförmigen innern Kühlers in das Reaktionsgefäss, während Coehn den Reaktionsraum als Vakuumgefäss konstruiert und innerhalb desselben noch einen Wassermantel zwischen Quarzwänden anordnet. Das ultraviolette Licht muss daher eine Wasserschicht durchsetzen, wodurch die

[1]) Physik. Zeitschr. **6**, 576 (1905).

[2]) D. L. Chapman, S. Chadwick und J. E. Ramsbottom, Journ. Chem. Soc. **91**, 942 (1907).

[3]) Z. f. Elektroch. **13**, 545 (1907); A. Coehn und H. Becker, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 88 (1909).

kürzesten vom Quecksilberbogen noch ausgestrahlten Strahlenarten sehr erheblich geschwächt werden. Die Temperatur in der Coehnschen Lampe ist recht gleichmässig, während bei der Fischerschen Konstruktion sich notwendig ein sehr erhebliches Temperaturgefälle einstellen muss, wodurch die an und für sich schon komplizierten photochemischen Vorgänge in unübersichtlicher Weise verwickelt werden. Noch verwickelter werden die Verhältnisse in der Lampe von Chapman, der das Reaktionsgemisch nicht direkt mit Wasser kühlt, sondern seine Lampe immer nur eine Sekunde brennen lässt und dann das ganze System eine halbe Minute lang abkühlt. Die Zündung erfolgt automatisch nach jeder halben Minute durch einen Induktionsstoss (wie auch bei den beiden andern Konstruktionen), und das zu untersuchende Gas wird daher intermittierend bestrahlt. Abgesehen davon, dass die quantitativen photochemischen Erscheinungen bei intermittierender Belichtung andere sind als bei konstanter, ist auch die Lichtintensität während der einen Sekunde nicht konstant, da der Lichtbogen nicht im Moment der Zündung seinen definitiven Zustand erreicht. Aus demselben Grunde dürfen auch die mit Funkenbelichtung erhaltenen Resultate bei der Untersuchung photochemischer Reaktionen nicht ohne experimentelle Prüfung als gültig bei ununterbrochener Bestrahlung angesehen werden.

Um die erwähnten Nachteile zu vermeiden, wurde bei der hier zu beschreibenden Lampenkonstruktion das Reaktionsgefäss von der Lampe getrennt, wodurch optisch einfachere Verhältnisse erzielt wurden. Um den hierdurch bedingten sehr grossen Verlust an wirksamer Lichtenergie wieder einzubringen, musste eine besonders intensiv brennende Quarzlampe verwendet werden, so dass die Wahl auf eine der neuern Hochspannungslampen, welche zuerst von Heraeus und der Quarzlampengesellschaft konstruiert wurden, fiel. Am einfachsten ist eine punktförmige Lichtquelle optisch zu behandeln. Das Brennerrohr durfte daher nur einen möglichst kleinen Raum annehmen wie dies bei der von Kromeyer für lichttherapeutische Zwecke ausgebildeten Anordnung der Fall ist. Diese Form der Quarzlampe ist auch schon mehrfach für rein photochemische Untersuchungen verwendet worden. Das Brennerrohr aus Quarz ist in Gestalt eines umgekehrten ∩ gebogen und von einem mit Luft gefüllten Quarzmantel eng umschlossen. Dieser wird von aussen durch Wasser gekühlt. Das innere Brennerrohr kann die zur Einstellung der grössern Spannung an den Elektroden notwendige hohe Temperatur erreichen, so dass der Lichtbogen bei voller Belastung die Form des charakteristischen in der Achse des

Brennrohrs eng eingeschnürten Bandes annimmt. Die Strahlung ist dabei fast weiss. Das Licht tritt bei der Kromeyerschen Lampe durch eine dünne Wasserschicht und dann durch eine Quarzplatte aus. Hierdurch wird jedoch die ultraviolette Strahlung so geschwächt, dass in der Nähe der Lampe keine Spur Ozon durch den Geruch nachzuweisen ist.

Um daher auch im äussersten Ultraviolett, das von Quarzglas noch durchgelassen wird, chemische Wirkungen studieren zu können, durften die Strahlen keine Wasserschicht passieren. Dies wurde im Prinzip dadurch erreicht, dass man den Quarzmantel, welcher das eigentliche Brennrohr umhüllte, nach oben verlängerte und nur die eigentliche so entstandene Zylinderoberfläche mit fliessendem Wasser kühlte, während die obere ebene Verschlussplatte aus Quarz nicht von Wasser bedeckt war. Das Licht trat demnach nicht, wie gewöhnlich in horizontaler Richtung, sondern von unten nach oben aus der Lampe heraus, und die Anordnung der einzelnen Lampenteile und der photochemischen Versuchsgefässe musste sich diesen Verhältnissen anpassen.

Der eigentliche Quarzkörper ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Er besteht aus dem Brennerrohr B, in welchem der Lichtbogen zwischen den Quecksilberoberflächen E_1 und E_2 übergeht. Die Stromzuführung geschieht in derselben Weise wie bei der Quarzlampe nach Kromeyer von den Klemmschrauben K_1 und K_2 aus. Der Quarzmantel M ist zylindrisch und oben möglichst eben verblasen. Da das Quarzglas dünn ist, wird der Strahlengang durch Abweichungen von der strengen Planparallelität dieses Verschlussstücks nicht sehr beeinflusst. Um den Gasinhalt des Mantelraums beliebig verändern zu können, sind zwei Quarzkapillaren A_1 und A_2 angesetzt, welche nach zweimaliger Biegung

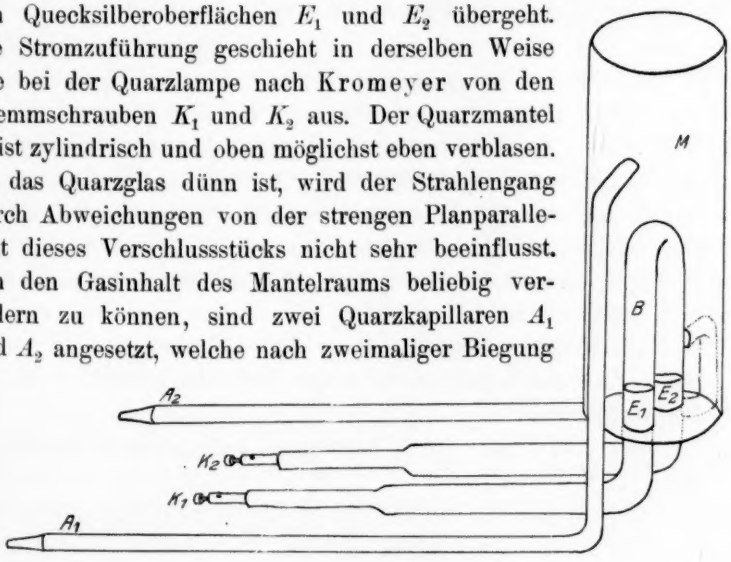


Fig. 1.

parallel mit den Elektrodenrohren verlaufen und in Schliffstücke endigen, auf welche zwei Glasschliffe passen (in der Figur nicht mitgezeichnet). Man ist auf diese Weise imstande, den Mantelraum dauernd mit einem

bestimmten Gas gefüllt zu lassen oder einen Gasstrom hindurchzuleiten, ohne dass er Gummiverbindungen zu passieren braucht. Man kann so qualitativ photochemische Gasreaktionen untersuchen und nutzt, da das reagierende Gas den ganzen Lichtbogen umgibt, die gesamte Strahlung aus. Da aber der Mantel nur aussen durch Wasser gekühlt ist, ist, wie bei der Konstruktion von Fischer und Braehmer[1]), ein störendes starkes Temperaturgefälle vorhanden.

Falls die Strahlung aussen verwendet werden soll, ist es wichtig, den Mantelraum mit einem möglichst wenig Ultraviolett absorbierenden Gas zu füllen. Als solches ist Wasserstoff nicht zu verwenden, da er durch das bei voller Belastung der Lampe rotglühende Brennerrohr in das Innere hineindiffundieren würde. Dagegen hat sich Stickstoff für diesen Zweck sehr gut bewährt, der in dem bei der Quarzlampe in Betracht kommenden ultravioletten Gebiete keine merkliche Absorption zeigt. Um die Stickstoffüllung dauernd zu erhalten, wurden über die Schliffstellen der Quarzkapillaren nach der Verbindung mit den Glasschliffen weitere Glasrohre geschoben, die mit Quecksilber gefüllt waren. Die Lampe wurde dann gezündet und bei voller Belastung 15 Minuten lang trockener Stickstoff durchgeleitet, der vorher über rotglühendes Kupfer geleitet war. Dann wurden die Glasschliffe möglichst kurz abgeschmolzen.

Die Zündung der Lampe geschieht durch Kippen, bis das Quecksilber der beiden Elektroden im gebogenen Teil des Brennerrohrs zusammenläuft. Die Lampe konnte daher nicht starr mit den photochemischen Untersuchungsgefässen verbunden werden, und es musste ein Gehäuse konstruiert werden, welches den verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten der Lampe Rechnung trägt. Es ist in den drei Schnitten Fig. 2—4 und den photographischen Ansichten der zusammengesetzten Lampe Fig. 5—8 dargestellt.

Die ganze Konstruktion besteht aus drei Hauptteilen:

I. Das eigentliche wasserdurchflossene bewegliche Gehäuse *G*.

II. Das feste Stativ *S*.

III. Das mit dem Stativ durch Schrauben verbundene Verbindungsstück *V*.

Mit dem Verbindungsstück konnte das photochemische Untersuchungsgefäss gasdicht verbunden werden.

I. Das Gehäuse ist aus starkem, vernickeltem Messingblech in der durch die Fig. 2 und 3 ersichtlichen Form zusammengesetzt. Es hat oben eine Öffnung zum Austreten des ebenen Verschlusstücks des

[1]) Loc. cit.

Quarzmantels zur Untersuchung photochemischer Reaktionen im äussersten Ultraviolett, vorn eine durch eine kreisrunde Quarzplatte Q verschlossene Öffnung zur Untersuchung im Ultraviolett nach der Durchstrahlung einer Wasserschicht (Fig. 5) und an den Seiten zwei durch planparallele Glasscheiben verschlossene Fenster F_1 und F_2 (Fig. 7, 8). Die

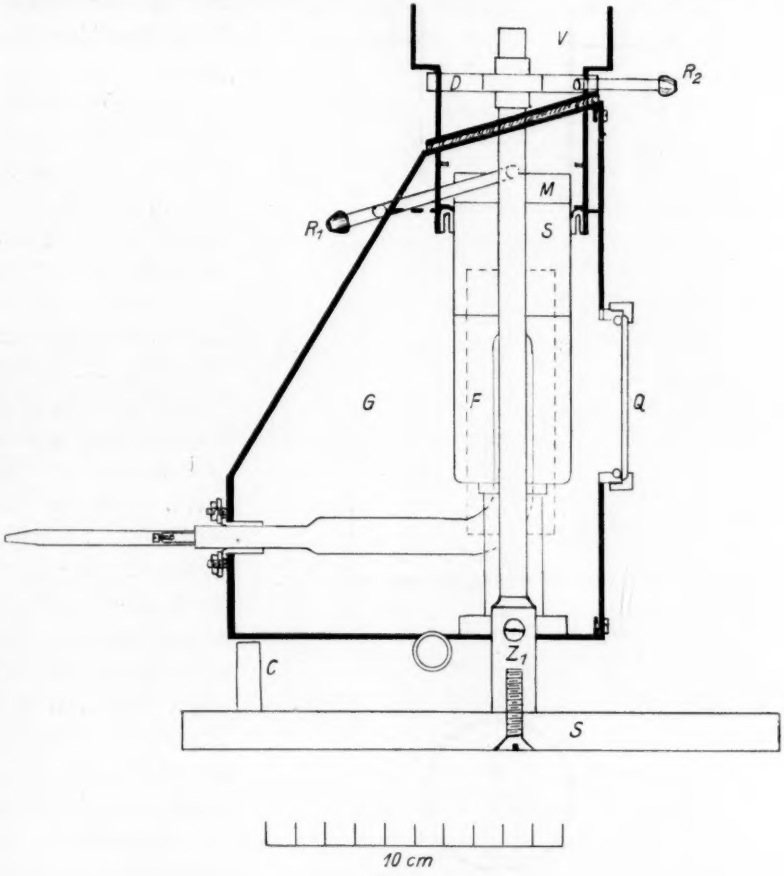


Fig. 2.

Quarzplatte ist durch eine Verschraubung mit Gummidichtung (Fig. 2) befestigt, während die beiden Glasfenster eingekittet sind. Ausserdem hat das Gehäuse auf der Rückseite noch vier Löcher für die beiden Elektrodenrohre und die Kapillaren des Brenners. Die wasserdichte Befestigung dieser vier Rohre geschah wegen ihrer leichten Zerbrechlichkeit auf besondere Weise (vgl. Fig. 2 und 6). Die Löcher in der Gehäusewand waren weiter als die Quarzrohre, so dass nach dem Ein-

führen des Quarzkörpers von der Vorderseite aus kurze Gummischläuche übergezogen werden konnten, die am äussern Ende etwas verdickt waren. Über diesen Wulst wurde dann ein ovales Stück Messingblech mit je zwei Schrauben angedrückt und so der wasserdichte Verschluss hergestellt.

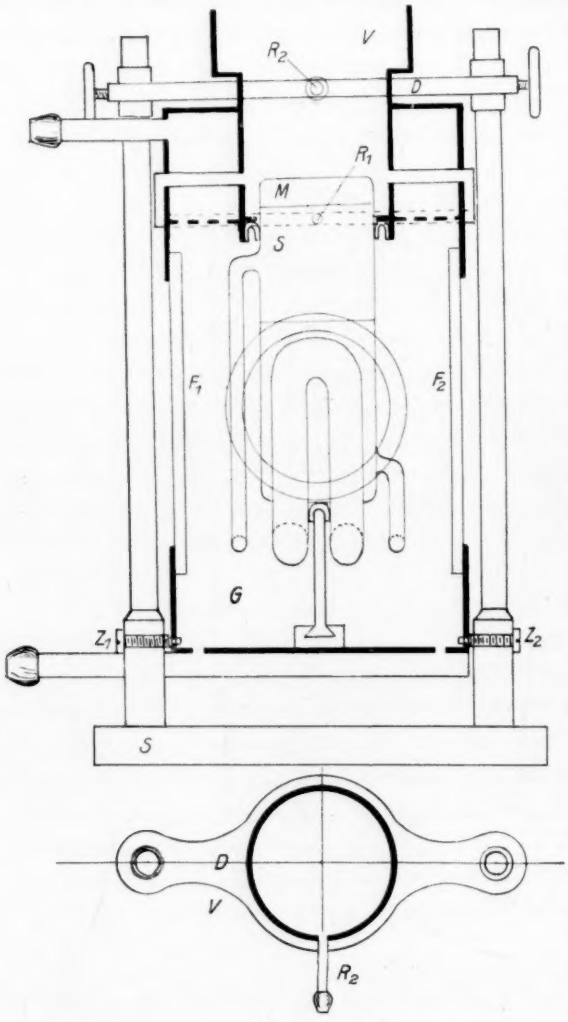


Fig. 3 und 4.

Um den Quarzkörper bequem in das Gehäuse einsetzen zu können, war die Vorderwand mit der Quarzplatte abnehmbar eingerichtet. Die Verbindung wurde mit 12 Schrauben am Rande (Fig. 5) durch einen mit Öl getränkten Papprahmen wasserdicht gemacht. Die grösste Schwierigkeit bot die Durchführung des durch die Strahlung heissen Quarzmantels durch die obere Öffnung. Wie aus den Figuren ersichtlich, ragt das obere Ende desselben nicht über das eigentliche Gehäuse heraus, sondern befindet sich innerhalb eines weiten Rohrs, welches von aussen noch mit Wasser gekühlt werden kann, liegt also, von oben betrachtet, etwas versenkt (Fig. 7). Da an der Stelle, wo die Dichtung am Quarzglas anliegt, die Wasserkühlung unwirksam ist, wird diese Stelle heiss. Man kann daher keinen Gummi verwenden. Es wurde deshalb ein in den Figuren 2 und 3 sichtbarer Lederkragen zwischen Quarz und

Metall gelegt, der mit Fett getränkt war. Da jedoch Leder, wie durch Versuche festgestellt wurde, bei längerer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht brüchig wird, wurde der Quarzmantel an dieser Stelle mit Stanniol überzogen (*S*). Der Überzug muss von Zeit zu Zeit erneuert werden, da die Strahlung auf das Metall zerstäubend wirkt. Zur Sicherheit wurde noch der ringförmige Raum zwischen Quarzmantel und dem weiten Rohr mit Paraffin ausgegossen, welches durch die Wasser-

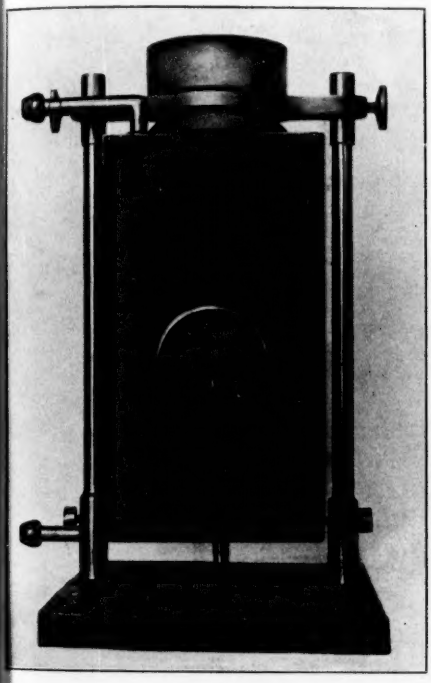


Fig. 5.

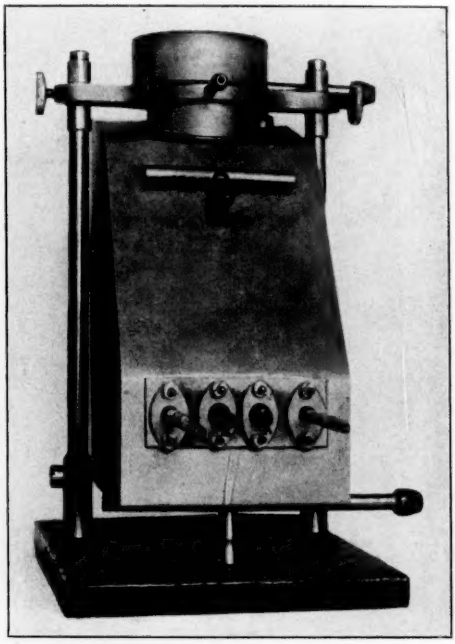


Fig. 6.

kühlung an der Aussenseite fest blieb und so einen wasserdichten Verschluss ermöglichte. Das weite Rohr wurde im Innern des Gehäuses durch einen durchlöcherten Zwischenboden gehalten. Das Wasser trat am Boden des Gehäuses durch zwei Löcher ein (Fig. 3) und am höchsten Punkte durch ein Schlauchrohr aus.

Um den Quarzkörper in das Gehäuse einzuführen, wurden zunächst von vorn die vier Quarzrohre durch die hintern Löcher gesteckt und dann das Mantelrohr vorsichtig in die Lederdichtung geschoben. Um dem dann senkrecht stehenden Mantel den genügenden Halt zu geben, wird von vorn eine Messingstütze in einer Schlittenführung zwischen die beiden Elektrodenrohre gestellt, deren obere Kante mit Leder und

Stanniol überzogen ist (vergl. Fig. 2, 3, 8). Dann wird die Vorderplatte des Gehäuses festgeschraubt.

Am obern Teil des Gehäuses ist jetzt ein Hohlraum entstanden, dessen Boden durch den Quarzkörper und dessen Wände durch das weite Rohr gebildet werden (Fig. 7). Er bildet mit dem Rohr des Verbindungsstücks und dem (nicht mitgezeichneten) untern Teil des Versuchsgefässes einen allseitig geschlossenen Raum. Um die Absorption der ultravioletten Strahlung auf dem Wege durch dieses Zwischenstück zu verringern, strömt Wasserstoff durch das enge Rohr R_1, das sich in zwei

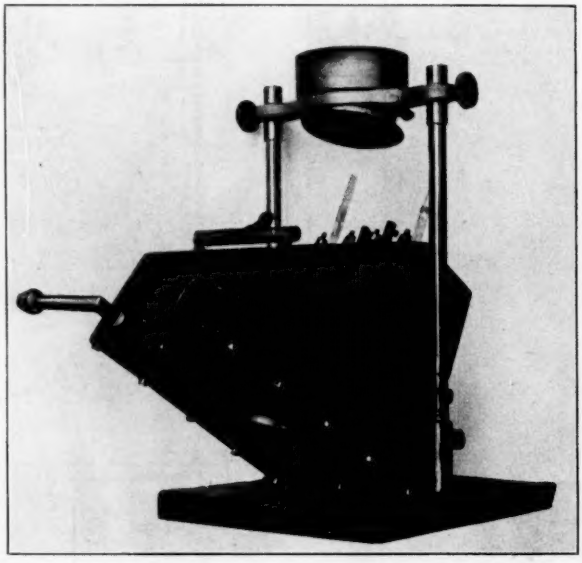


Fig. 7.

Rohrleitungen gabelt, die an zwei Stellen direkt über dem Quarzmantel in das weite Rohr münden, in diesen Raum ein und am obern Teil durch das Rohr R_2 wieder aus. Um möglichst einfache Strahlungsverhältnisse zu erzielen, können verschiedene Blenden in den Raum über den Quarzmantel eingelegt werden. Ein paar Stifte zum Auflegen in dem erwähnten Hohlraum sind in Fig. 2 eingezeichnet.

II. Das Stativ S besteht aus einer eisernen Grundplatte, auf der zwei Säulen befestigt sind. In diese sind die beiden Zapfen Z_1 und Z_2 eingeschraubt, um die sich das Gehäuse bei der Kippbewegung drehen kann. Im wassergefüllten Zustand ist das Gewicht so verteilt, dass das Gehäuse in senkrechter Stellung auf dem Anschlagsstift C ruht.

Auf den Säulen lässt sich das Verbindungsstück V in Hülsen verschieben, die durch Schrauben festzustellen sind.

III. Das Verbindungsstück V besteht aus dem Messingring D, in den ein weites Rohr eingesetzt ist, dessen Form sich aus den Zeichnungen ergibt. Es hat oben ein weiteres Ansatzstück und auf den dadurch entstehenden Rand können Blenden aufgelegt werden. Der untere Teil ist abgeschrägt (Fig. 2 und 7) und durch einen 5 mm breiten Rand verbreitert, der möglichst eben abgeschliffen ist. Ebenso ist die unter demselben Winkel geneigte obere Fläche des Gehäuses abgeschliffen. Zwischen diesen beiden Teilen bewirkt ein breiter Gummiring die gasdichte Verbindung. Die Neigung ermöglicht ein Vorwärtskippen des ganzen Gehäuses zur Zündung, während das Verbindungsstück unbeweglich bleibt. Beim Wiederaufrichten ist dann sofort die gasdichte Verbindung wieder hergestellt. Das durch den Messingring geführte Gasableitungsrohr R_2 wurde schon erwähnt. Alle Messingteile des Gehäuses waren vernickelt.

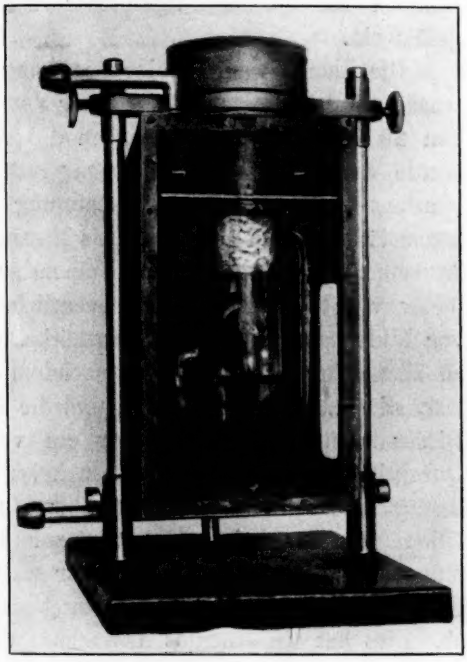


Fig. 8.

Das Gefäss, in dem die photochemische Reaktion untersucht wird, besteht aus einem zylinderförmigen Rohr, das unten durch eine eingeschliffene Quarzplatte verschlossen ist. Es soll in seinen Einzelheiten in der folgenden Mitteilung beschrieben werden. Während eines Versuchs war es durch eine Gummiverbindung mit dem Verbindungsstück gasdicht verbunden.

Für die photochemische Wirkung in dieser Anordnung war natürlich nur der in dem gebogenen Stück des Brennerrohrs befindliche Teil des Lichtbogens zu verwerten. Es entspricht dies einer leuchtenden Linie von ca. 2·0 cm Länge und ca. 0·8 cm Breite. Es lag ursprünglich in der Absicht, durch Linsen ein streng paralleles ultra-

violettes Strahlenbündel in die Beobachtungsgefässe hineinzuschicken. Da jedoch die Lichtquelle nicht ohne einen sehr erheblichen Verlust an Energie punktförmig gemacht werden konnte war die Erreichung dieses Ziels unmöglich. Die Strahlen traten deshalb nur durch zwei Blenden von 2·5 cm Durchmesser in das 2·3 cm weite Bestrahlungsgefäss ein.

Die Lampe war für eine Spannung von 110 Volt konstruiert. Sie wurde mit der Strassenleitung unter Vorschaltung eines Gleitwiderstands von 20 Ohm gespeist. Nachdem die Wasserkühlung angestellt war[1]), wurde die Lampe durch Kippen gezündet. Sie brannte dann sehr konstant mit einer Elektrodenspannung von 20 bis 22 Volt und einer Stromstärke von ca. 4 Ampère. Als Messinstrumente wurden Westonsche Instrumente verwendet, die mit einem geeichten Millivolt- und Ampèremeter von Siemens & Halske verglichen waren. Nach Ausschaltung von Widerstand wuchs die Stromstärke, während die Klemmenspannung annähernd konstant blieb. Erst nachdem das Brennerrohr heiss geworden war, stieg auch die Spannung, und die Stromstärke fiel auf ca. 4 Amp. Dieser Zustand ist jedoch nur ein vorübergehender, da die beiden Quecksilberelektroden verschieden heiss sind, so dass sich das anfänglich gleiche Niveau des Quecksilbers in beiden Rohren durch Destillation von der heissern Anode zur Kathode verändert. Je weiter nun das Anodenquecksilber bis zur wassergekühlten Eintrittsstelle des Elektrodenrohrs in den Quarzmantel sinkt, um so mehr kühlt es sich ab. Dies hat ein erneutes Anwachsen der Stromstärke und ein Sinken der Spannung zur Folge. Erst wenn das Niveau der Anode bis zum Boden des Mantels gesunken ist, stellt sich ein stationärer elektrischer Zustand ein. Bei den meisten Versuchen schwankte die Spannung zwischen 64 und 66 Volt und die Stromstärke zwischen 5·8 und 6·0 Amp. Dass die Lichtemission unter diesen Umständen auch annähernd konstant ist, geht aus den in der folgenden Mitteilung wiedergegebenen Versuchen hervor, die bis auf 30 % reproduzierbar waren.

Die Lampe kann tagelang hintereinander brennen und ist daher für photochemische Dauerversuche geeignet. Wie jedoch bei der Kromayerlampe für medizinische Zwecke beobachtet worden ist, nimmt auch bei der neuen Konstruktion die Intensität im äussersten Ultraviolett mit der Zeit ab, da sich bei lange dauerndem Brennen mit voller Belastung das Brennerrohr allmählich dunkel färbt. Bei nied-

[1]) Eine Störung im Wasserzufluss und eine Erhitzung der Lampe kann die Lampe zerstören. Man verwendet daher zur Sicherheit vorteilhaft eine automatische Einrichtung, welche den Strom öffnet, wenn der Wasserzufluss nachlässt.

riger Spannung von ca. 20 Volt bleibt dagegen das Quarzrohr unverändert.

Es war zuerst beabsichtigt, mit der neuen Lampe die Zersetzung des Ammoniaks und die Ozonisierung des Sauerstoffs im ultravioletten Licht zu untersuchen[1]). Diese Versuche mussten jedoch vorläufig wegen der allmählichen Abnahme der Intensität aufgegeben werden. Sie sollen nach Erneuerung des innern Brennerrohrs unter günstigern Bedingungen mit niederer Klemmenspannung wieder aufgenommen werden. Dagegen zeigten sich bei der Untersuchung der Ozonzersetzung im länger welligen ultravioletten Licht keine Störungen. Hierüber wird in der folgenden Mitteilung berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine neue Konstruktion einer Quarzquecksilberlampe mit Wasserkühlung und ein dafür geeignetes Gehäuse beschrieben.

2. Die Anordnung gestattet die Ausführung photochemischer Reaktionen in Reaktionsgefässen ausserhalb der eigentlichen Lampe, ohne dass die Strahlen absorbierende Medien zu passieren haben. Ausserdem lassen sich photochemische Versuche wie bei andern Lampenkonstruktionen ausführen. Um photochemische Gasreaktionen nur qualitativ zu untersuchen, kann man die Gase direkt um das eigentliche Brennerrohr herumleiten, und dadurch die Gesamtstrahlung des Lichtbogens voll ausnutzen.

Die Mittel für die Beschaffung der Lampe und der elektrischen Messinstrumente standen mir aus der Jagor-Stiftung zur Verfügung, wofür ich an dieser Stelle dem Kuratorium meinen Dank ausspreche.

Der Quarzkörper wurde von der Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H. und das Gehäuse von Herrn Mechaniker Fritz Oehmke nach meiner Angabe konstruiert.

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Diese beiden Reaktionen sind vor kurzem mit einem ähnlichen Ziel, wie das von mir beabsichtigte, der Bestimmung des chemischen Ausnutzungsfaktors der Lichtenergie von E. Warburg mit intermittierender Funkenbelichtung untersucht worden [Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. 746 (1911); 216 (1912)].

Berlin, Chemisches Institut der Universität.
Februar 1912.

Über chemische Lichtwirkungen.

VII. Die Ozonzersetzung im ultravioletten Licht.

Von

Fritz Weigert.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 3. 12.)

Zu den einfachsten chemischen Reaktionen gehören die allotropen Umwandlungen der Elemente. Ausgangs- und Endprodukte sind einheitliche Stoffe, die aus einer einzigen Art von Atomen zusammengesetzt sind. Es ist daher von Interesse, die quantitativen Beziehungen der chemischen Wirkung des Lichts an einem derartig chemisch durchsichtigen Vorgang zu untersuchen. Am einfachsten ist unter den hier in Betracht kommenden photochemischen Umwandlungen der reversible Übergang von Sauerstoff und Ozon physikalisch zu behandeln, da er sich in homogen gasförmiger Phase abspielt, während die gleichfalls durch das Licht beeinflussbare Verwandlung der verschiedenen Schwefel-, Phosphor- und Arsenmodifikationen im flüssigen und festen Zustand stattfindet.

Dass das ultraviolette Licht nicht nur eine ozonisierende Wirkung auf Sauerstoff hat, sondern auch den Ozon zersetzen kann, ist zuerst von Regener[1]) beobachtet worden. Von ihm wurden auch beide entgegengesetzten Wirkungen quantitativ untersucht. Regener liess Funkenlicht zwischen Aluminiumelektroden auf das Gas in Quarzgefässen einwirken und kam auf Grund der Tatsache, dass bei Vorschaltung einer Kalkspatplatte vor die Lichtquelle die ozonisierende Wirkung der Strahlen fast vollständig vernichtet wird, während die ozonzersetzende Wirkung noch erhalten bleibt, zu der Ansicht, dass der erste Effekt von Strahlen kürzerer Wellenlänge als 214 $\mu\mu$, die von Kalkspat absorbiert werden, und die zweite Wirkung von Strahlen längerer Wellenlänge ausgeübt wird. Nach E. Meyer[2]) hat nun Ozon bei 257 $\mu\mu$ ein sehr starkes Maximum der Absorption, während Sauerstoff erst gegen 200 zu absorbieren beginnt. Nach dem Grothussschen Absorptionsgesetz muss

[1]) Sitzungsber. d. K. Peuss. Akad. d. Wiss. 1904.

[2]) Ann. d. Physik [4] **12**, 849 (1903).

aber der verschwindende Stoff bei einer photochemischen Reaktion das Licht auch optisch absorbieren. Es bildet sich also Ozon, wenn Sauerstoff Strahlung absorbiert, und es verschwindet Ozon, wenn Ozon absorbiert.

Coehn und Becker[1]) halten die Begründung Regeners für diese Ansicht nicht für stichhaltig und glauben, die Beobachtung, dass sich bei Einschaltung des Kalkspats nur eine verschwindend kleine Konzentration Ozon während der Bestrahlung erhalten kann, auf Grund ihrer Erfahrungen beim Studium der Reaktion zwischen SO_2, O_2 und SO_3 im ultravioletten Licht erklären zu können. Sie finden unter bestimmten Bestrahlungsbedingungen ein „Lichtgleichgewicht", das sich mit der Stärke der Bestrahlung ändert. Nun sind allerdings die Strahlungsbedingungen bei Regener nach Einschaltung der Kalkspatplatte ungünstiger als ohne dieselbe, und Coehn schätzt den Unterschied so gross, dass dadurch das „Lichtgleichgewicht" sehr zuungunsten des Ozons verschoben wird. Um diese ungünstigen Verhältnisse zu kompensieren, wird aber die Intensität des Funkens bedeutend verstärkt. Aus zwei Kurventafeln in der Dissertation Regeners[2]) kann man nun das Verhältnis der chemischen Wirksamkeit des Lichts auf die Ozonzersetzung mit und ohne Kalkspatplatte angeben. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons bei einer bestimmten Konzentration, die weit genug vom Lichtgleichgewicht entfernt ist, ist nämlich annähernd der Lichtintensität proportional.

1. Messung	2. Messung	Zeit	$\frac{dc}{dt}$	Bemerkungen
5·4 %	4·4 %	4 Min.	0·25	ohne Kalkspatplatte
5·50	4·96	10 „	0·054	mit „

Im zweiten Fall ist also die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit und demnach die chemisch wirksame Lichtstärke ca. ein Fünftel von der im ersten Fall. Wenn also dieselben Strahlen ozonisierend und ozonzersetzend wirken, wie Coehn und Becker annehmen, so müsste das Lichtgleichgewicht im zweiten Fall bei ca. 0·4% Ozon liegen, da Regener im ersten Fall 2·2% gefunden hat. Tatsächlich liegt der Wert aber unterhalb 0·1%. Die Annahme von Regener, dass zwei verschiedene Strahlenarten wirksam sind, scheint also gut durch die Beobachtungen gestützt zu sein[3]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 88 (1909).

[2]) Diss. Berlin 1905, S. 12 und 15.

[3]) Von Luther und Weigert wird der von Coehn als wahres Gleichgewicht aufgefasste Zustand bei arbeitspeichernden photochemischen Reaktionen als ein stationärer Zustand betrachtet. Aus den Versuchen beim Anthracen geht hervor,

Coehn diskutiert in einer spätern Zusammenfassung[1]) auch selbst diese Erklärung, hält aber die Wirkung der ozonzersetzenden Strahlen für eine katalytische, der ozonisierend wirkenden dagegen für gleichgewichtsverschiebend. Es liegen also hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie bei der Phosgenbildung und -zersetzung durch die Arbeiten von Weigert[2]) und Coehn[3]) aufgeklärt worden sind.

Über die Kinetik der Ozonzersetzung im ultravioletten Licht liegt ein Versuch von Regener[4]) vor, und eine Anzahl von Versuchen von Frl. v. Bahr[5]). Beide finden den Verlauf der Reaktion monomolekular. Die Versuchsanordnung bei beiden unterscheidet sich jedoch sehr beträchtlich, und zwar wird bei Regener praktisch alles Licht in dem Gase absorbiert, während die Ozonkonzentrationen bei Frl. v. Bahr so klein waren, dass das Licht nur in geringem Masse geschwächt wurde.

Der monomolekulare Verlauf der Reaktion in beiden Fällen widerspricht nun den bisherigen Anschauungen über die Kinetik photochemischer Reaktionen, deren Berechnung gewöhnlich unter Berücksichtigung der sogenannten Intensitäts- und Absorptionsauffassungen photochemischer Prozesse durchgeführt wird [vgl. Winther[6]), Weigert[7])]. Es war zu erwarten, dass die Ordnung bei vollständiger Absorption niedriger war als bei unvollständiger. Es ist nun von Interesse, ob sich dasselbe Resultat auch unter andern experimentellen Bedingungen erhalten lässt. Ausserdem scheint es nach meinen früher mitgeteilten Anschauungen über die Natur der katalytischen Lichtreaktionen, dass das Ozon bei einer Reihe von katalytischen Lichtreaktionen im Ultraviolett dieselbe Rolle spielt wie das Chlor im Blau und Violett. Zu diesen Reaktionen gehören u. a. die Ozonzersetzung selbt, die Wasser-, Kohlendioxyd- und Schwefeltrioxydbildung im Ultraviolett, die durch die schönen Untersuchungen von Chapman[8]) und Coehn[9]) und ihren

dass die stationäre Konzentration des im Licht gebildeten Produkts langsamer veränderlich ist als die Lichtintensität. Der Wert 0·4% wäre demnach noch zu vergrössern. Wenn aber beide entgegengesetzt verlaufenden Vorgänge durch dieselbe Strahlenart beeinflusst werden, so müsste der stationäre Zustand von der Lichtintensität unabhängig sein.

[1]) Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik **7**, 608 (1911).
[2]) Ann. d. Physik [4] **24**, 55 (1907).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 130 (1910).
[4]) Diss. Berlin 1905, S. 16.
[5]) Ann. d. Physik [4] **33**, 589 (1910).
[6]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 66 (1909).
[7]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 273 (1909).
[8]) Journ. Chem. Soc. **91**, 942 (1907).
[9]) Z. f. Elektroch. **13**, 545 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 88 (1909)

Mitarbeitern aufgefunden worden sind. Durch die Bestrahlung des Ozons könnte ein Katalysator gebildet werden, der den Ablauf der rein chemischen Reaktion beschleunigt.

Der hier mitzuteilende erste Teil der Untersuchung beschäftigt sich mit der Ozonzersetzung allein, während die Resultate bei Gegenwart anderer reaktionsfähiger Gase in einer folgenden Mitteilung wiedergegeben werden sollen.

Für die Versuche wurde die in der vorigen Abhandlung beschriebene Quecksilberlampe verwendet. Das zu zersetzende Ozon-Sauerstoffgemisch war in einem senkrecht stehenden, 43 cm langen Glasrohr enthalten, in welches das Licht von unten in Richtung der Achse einfiel. Das Rohr enthielt einen undurchsichtigen, verschiebbaren Kolben, so dass die Länge der durchstrahlten Schicht verändert werden konnte. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels eines Schwefelsäuremanometers verfolgt. Regener beobachtete ebenfalls die Veränderung des Drucks in seinem Gefäss, während Frl. v. Bahr die Veränderung der Lichtabsorption während der Dauer der Bestrahlung zur Analyse benutzte.

Die Gesamtversuchsanordnung und einige Einzelteile des Apparats sind in den Figg. 1 bis 3 wiedergegeben. Das eigentliche Bestrahlungsgefäss B (Figg. 1 und 2) besteht aus einem 2·3 cm weiten Glasrohr, das unten durch eine 7·5 mm dicke, planparallel eingeschliffene Quarzplatte Q verschlossen ist[1]). In die obere Öffnung ist das Schliffstück 7 eingeschliffen. Durch dieses Verschlussstück geht ein Glasstab hindurch, der unten einen aus schwarzem Glase geblasenen hohlen Kolben K trägt. Der äussere Durchmesser des Kolbens beträgt 2·2 cm, und er verhindert die Bestrahlung der über ihm liegenden Gasschicht bis auf einen ganz dünnen, ringförmigen Raum. Um aber eine möglichst gute Gaszirkulation zwischen dem dunklen und dem belichteten Raum zu ermöglichen, ist an der Unter- und Oberseite des Kolbens an zwei nicht gegenüberstehenden Stellen je ein 4 mm weites Loch angebracht. Um den Kolben an jeder beliebigen Stelle des Rohrs gasdicht und auch ozonsicher feststellen zu können, ist eine Paraffin-Quecksilberdichtung vorgesehen (Fig. 2). Im Innern des Schliffstücks ist ein Glasrohr, das den Glasstab möglichst knapp umschliesst, eingeschmolzen, um dessen oben herausragenden Teil mit Gummistopfen ein Stück weites Glasrohr befestigt ist. Ein etwas engeres Stück Glasrohr ist mit Kork mit der Öffnung nach unten an dem Glasstab selbst angebracht und mit

[1]) Das Einsetzen und Herausnehmen der Quarzplatte geschieht am besten mit einem Gummisauger, wie er zum Befestigen von Haken an Glasscheiben gebräuchlich ist, an denen er durch den Luftdruck haftet.

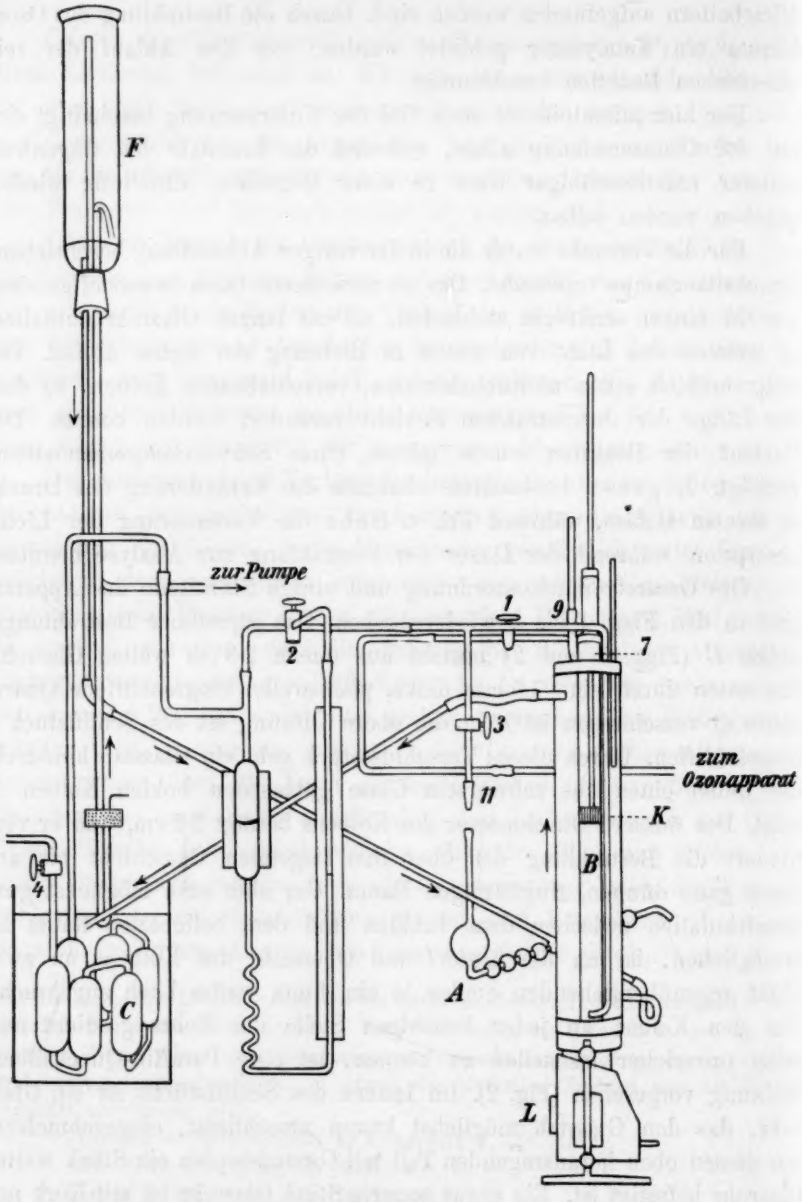


Fig. 1.

Reibung darauf verschiebbar. Um den Kolben einzusetzen, schiebt man dieses letzte Glasrohr an die Stelle, welche der gewünschten Höhe des Kolbens entspricht, giesst es in umgekehrter Stellung mit geschmolzenem

Paraffin aus und lässt mit eingetauchtem Schliffstück erkalten. Nach dem Umkehren in die richtige Stellung giesst man den entstandenen Mantelraum bis über den Kork mit Quecksilber aus. Wenn man die Stellung des Kolbens ändern will, entfernt man nach dem Ausgiessen des Quecksilbers das äussere weite Rohr und schmilzt durch Fächeln mit einer Flamme das Paraffin. Die Länge der Gasschicht ist beim höchsten Stande des Kolbens 43 cm.

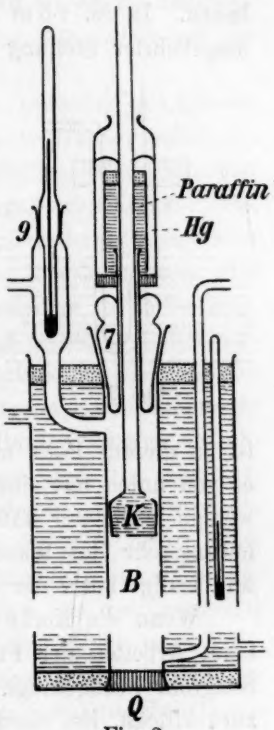


Fig. 2.

In das Bestrahlungsrohr führen zwei Rohre ein, von denen eines unten dicht über der Quarzplatte und das andere oben unter dem Schliffstück angesetzt ist. Die Form ist aus den Zeichnungen zu ersehen. Das obere Rohr enthält in einem Ansatzteil 9 ein eingeschliffenes Thermometer, um bei Versuchen mit strömenden Gasen die Temperatur festzustellen. Das ganze Rohr ist von einem weiten Kühlmantel umgeben und durch gut eingekittete Korke befestigt. Im untern Kork ist eine Öffnung für die Quarzplatte eingelassen, und durch den obern sind die drei Rohre und ein Thermometer zur Messung der Kühlwassertemperatur durchgeführt. Die Verbindung mit dem Schwefelsäuremanometer, das einen kapillaren und einen weiten Schenkel hat, ist aus der Fig. 1 zu ersehen. Das Verhältnis der beiden Schenkel ist so gewählt, dass es nur auf die Ablesungen in dem engen Schenkel ankommt, und die Verschiebung des Niveaus in dem weiten nur als Korrektionsglied zu berücksichtigen ist. Das Manometer kann durch den Dreiweghahn 2 ein- oder ausgeschaltet werden.

Um bei den Ablesungen von den Schwankungen des Luftdrucks und der Temperatur unabhängig zu sein, ist der weite Schenkel des Manometers mit einem fast zwei Liter fassenden Kompensationsgefäss *C* verbunden, das nach der Füllung des Apparats durch den Hahn 4 von der Atmosphäre abgeschlossen wird und in einem Wassereimer steht, welcher durch ein Rohrsystem mit dem Wassermantel des Bestrahlungsgefässes in Verbindung steht. Um den Temperaturausgleich der Luft in dem Kompensationsgefäss *C* mit dem umgebenden Wasser zu erleichtern, besteht es aus sechs weiten, untereinander verbundenen Gefässen mit grosser Oberfläche.

Um in dem Eimer und in dem Wassermantel dieselbe Temperatur zu erhalten, ist eine Zirkuliervorrichtung vorgesehen, welche nach dem Sprengelprinzip arbeitet. Man vermeidet auf diese Weise einen Motor und alle mechanischen Teile und kann die Vorrichtung dauernd arbeiten lassen. In ca. 1·5 m Höhe ist ein Zylinder von einem Liter Inhalt in umgekehrter Stellung in einem Stativ eingespannt. Durch den Hals führen drei Rohre, von denen zwei 0·8 cm weit sind; eins endet direkt über dem Pfropfen und das andere 10 cm darüber. Das dritte engere Rohr reicht fast bis zum Boden der Flasche und steht mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Das über dem Kork endigende Rohr ist durch eine weite Rohrleitung mit dem untern Zuleitungsrohr des Wassermantels verbunden, das andere als Steigrohr verwendete führt ohne Biegung bis 2 cm unter die Oberfläche des Wassers in den Eimer (Fig. 3). Mit einem Kork ist an diesem Rohr ein engeres gebogenes Glasrohr so befestigt, dass es von unten mit einer Spitze hineinragt und innerhalb des Steigrohrs wenige Millimeter unter der Wasseroberfläche endigt. Vom obern Zuleitungsrohr des Wassermantels führt ein weites Rohr in den Eimer und endigt unter der Wasseroberfläche.

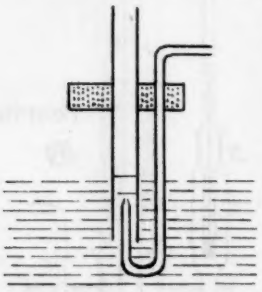


Fig. 3.

Wenn die Korke des Wassermantels gasdicht verkittet sind, wird beim Arbeiten der Pumpe aus dem Eimer Wasser mit Luft in dem Steigrohr hochgesaugt, das dann durch den Wassermantel in den Eimer zurückfliesst. Bei einer Zirkulationsgeschwindigkeit von 1·5 Litern pro Minute ist die Temperatur auf beiden Seiten des Apparats so gleichmässig, dass auch bei einer allmählichen Veränderung der Wassertemperatur um 4° keine Bewegung des Meniskus in der Manometerkapillare zu beobachten ist. Die Richtung der Strömung ist in der Fig. 1 durch Pfeile angegeben.

Der Sauerstoff wurde vor dem Eintritt in das Bestrahlungsgefäss ozonisiert. Er wurde bei den definitiven Versuchen elektrolytisch aus Natronlauge an Nickelelektroden erzeugt[1]), zur Entfernung beigemengten

[1]) Die Natronlauge war in weiten U-Röhren enthalten. Um das häufig lästige Überschäumen der Flüssigkeit zu vermeiden, wurde nach einem Vorschlag von Pregl (Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden V_2, 1335) die Natronlauge vor dem Einfüllen mit etwas Barytwasser versetzt. Das sich sehr fein abscheidende $BaCO_3$ adsorbiert alle kolloidalen Bestandteile, die in jeder technischen Lauge enthalten sind, und die das Stehenbleiben des Schaums verursachen. Die Flüssigkeitsoberflächen sind dann sofort nach der Elektrolyse schaumfrei.

Wasserstoffs durch ein rotglühendes Kupferoxydrohr, durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, dann durch den aus sechs hintereinander geschalteten engen Siemensrohren bestehenden Ozonisator und dann noch durch eine kleine Waschflasche mit Schwefelsäure geleitet. Alle Verbindungen von den Waschflaschen an waren natürlich durch Schliffstücke hergestellt unter Einschaltung von Glasfedern an beweglichen Stellen.

Der Ozonisator wurde durch einen grossen Induktor mit Quecksilberturbinenunterbrecher betrieben. Die Analyse des Gases geschah am Anfang und am Schluss jedes Versuchs. Bei der Füllung wurde zunächst 20 Minuten lang Sauerstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 75 ccm O_2 pro Minute (4 Amp. bei fünf Elektrolysierzellen) durchgeleitet und dann weitere 15 Minuten unter Einschaltung des Ozonisators. Der weite Manometerschenkel ist dabei mit der Atmosphäre in Verbindung. Dann wird bei Schliff 11 ein Zehnkugelrohr *A* mit neutraler Jodkaliumlösung angesetzt, das mit einem Aspirator in Verbindung steht, dessen Wasserausflussgeschwindigkeit so reguliert wird, dass im Manometer immer Niveaugleichheit herrscht. Nach fünf Minuten langem Durchleiten werden die Hähne 1, 3 und 4 geschlossen und die unter Atmosphärendruck ausgeflossene Wassermenge bestimmt. Dann wird die Verbindung bei Schliff 11 gelöst und das über der *KJ*-Lösung noch befindliche ozonhaltige Gas durch die Lösung durchgesaugt. Diese Anfangsbestimmung hat nur orientierenden Charakter, da der Ozonisator nicht absolut konstant arbeitete, so dass man keine Gewähr dafür hatte, ob das eintretende Gasgemisch dieselbe Zusammensetzung hatte wie das austretende. Am Schluss eines Versuchs wurde der ganze Inhalt des Bestrahlungsgefässes zwischen den beiden Hähnen 1 und 3 durch das Absorptionsrohr geleitet und mit ca. fünf Litern trockener Luft nachgespült. Nach dem Ansäuern wurde mit 0·1-norm. Thiosulfat titriert.

Der Inhalt des Kompensationsgefässes betrug 1910 ccm und der Inhalt des Gasraums des Bestrahlungsgefässes zwischen den Hähnen bei ganz hochgezogenem Kolben 236 ccm und bei tiefster Stellung 221 ccm. Hieraus lässt sich das Volumen des Gases bei jeder Stellung des Kolbens berechnen. Der Durchmesser der Manometerkapillare betrug 2·3 mm. Bei einem Sinken des Meniskus um 10 cm vergrössert sich demnach das eingeschlossene Gasvolumen um 0·4 ccm. Um die abgelesene Druckänderung demnach auf konstantes Volumen umzurechnen, ist in diesem Fall eine Korrektion von 0·16 % anzubringen. Da diese innerhalb der Versuchsfehler liegt, wurde immer nur die Ablesung am Manometer direkt berücksichtigt. Die Abweichung von der Druckkonstanz

in dem Kompensationsgefäss durch die Bewegung der Schwefelsäure ist in diesem Fall bei Berücksichtigung seines grossen Inhalts noch ca. zehnmal kleiner.

Die unterhalb des Bestrahlungsgefässes angedeutete Lampe L ist in der vorigen Abhandlung beschrieben. Sie wurde ohne Stickstofffüllung verwendet, da die wirksamen Wellen in der Gruppe von 249 bis 256 $\mu\mu$ von Luft nicht merklich absorbiert werden. Da es sich hier nur um ein enges Spektralgebiet handelt, kann man das erregende Licht als praktisch monochromatisch betrachten. Zwischen dem eigentlichen Lampengehäuse und dem Verbindungsstück war ein Spalt gelassen, in den ein dünnes Messingblech zur Verdunklung eingeschoben werden konnte.

Die Ozonmenge nach der Belichtung wurde aus dem Analysenresultat nach Beendigung des Versuchs und dem Volumen des Bestrahlungsgefässes in Partialdrucken bei der Versuchstemperatur berechnet. Daraus ergab sich unter Berücksichtigung der Druckzunahme, die von dem Schwefelsäuremanometer angegeben wurde, die Ozonkonzentration bei Beginn des Versuches, welche schon annähernd aus der ersten Titration bekannt war. Wenn a die gemessene Druckdifferenz in cm H_2SO_4 bedeutet, ist die durch das Manometer angegebene Veränderung des Partialdrucks des Ozons $= \frac{1{\cdot}84 \,.\, 2 \,.\, a}{76{\cdot}0 \,.\, 13{\cdot}56} = 0{\cdot}00357\,a$, wenn 1·84 das spezifische Gewicht der Schwefelsäure ist, wobei berücksichtigt wird, dass bei der Zersetzung von einem Mol Ozon 1·5 Mole Sauerstoff entstehen. Bei den ersten Versuchen wurde beobachtet, dass nach der Bestrahlung des Rohrinhalts, wobei der Druck im Manometer andauernd stieg, der umgekehrte Effekt eintrat. Es fand eine deutliche Kontraktion statt, die erst nach einer halben Stunde zum Stillstand kam. Da dieselbe Erscheinung auch bei der Belichtung von ozonfreiem Sauerstoff eintrat, lag eine reine Wärmewirkung vor. Bei längerer Belichtung stellte sich ein stationärer thermischer Zustand ein, und die beobachtete Druckveränderung entspricht dann der chemischen Reaktion. Aus der Kontraktion nach dem Verdunkeln berechnet sich, dass während der Bestrahlung die Temperatur im Bestrahlungsrohr um ca. 0·4° höher als im Kühlwasser und im Kompensationsgefäss ist. Die direkt am Manometer abgelesenen Druckzunahmen konnten daher nicht exakt als das Mass der Ozonzersetzung betrachtet werden, trotzdem man natürlich im allgemeinen den Verlauf des Versuchs gut verfolgen konnte.

Ausserdem wurde, ebenso wie bei den Versuchen von Regener, eine spontane Ozonzersetzung im Dunkeln beobachtet, die von Versuch

zu Versuch verschieden war[1]). Diese Dunkelzersetzung, die immer viel geringer als der eigentliche Vorgang im Licht war, verlief nicht regelmässig. Die Ordnung der Dunkelreaktion war nicht sicher zu ermitteln, wenn man überhaupt von einer Ordnung bei einem solchen Vorgang reden kann, der sich teilweise auf den Glaswänden des Apparates abspielt. Der Gang wurde vor Beginn der Bestrahlung (g_1) und am Schluss (g_2) beobachtet und bei Berücksichtigung der in Betracht kommenden Konzentrationen c_1 und c_2 des Ozons nach der van 't Hoffschen Formel:

$$n = \frac{log \frac{g_1}{g_2}}{log \frac{c_1}{c_2}}$$

die scheinbare Ordnung des Vorgangs berechnet. Sie war in allen Fällen grösser als 2, häufig ca. 4. Man darf jedoch hieraus keine Schlüsse auf die Existenz eines höher molekularen Prozesses ziehen.

Um nun die eigentliche Geschwindigkeit der Ozonzersetzung durch die ultraviolette Bestrahlung zu ermitteln, wurde bei den definitiven Versuchen wie folgt verfahren. Zuerst wurde während 20 Minuten die Bewegung des Manometers im Dunkeln ermittelt (g_1). In dieser Zeit brannte sich die Lampe auf ihren stationären Zustand ein, der mittels des Volt- und Amperemeters kontrolliert wurde. Dann wurde bestrahlt und nach 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 20 Minuten je eine Ablesung gemacht und nach 20 Minuten verdunkelt. Nach dem Verdunkeln wurde zunächst in kürzern, dann in längern Intervallen das Manometer abgelesen, bis der Stand entweder konstant blieb oder einen gleichmässigen Gang (g_2) zeigte. Im ersten Fall wurde dieser Endwert als richtig angenommen und die Differenz zwischen ihm und dem Stand des Manometers zu Beginn der Bestrahlung als „unkorrigierte Druckzunahme" während der Belichtung registriert.

Im zweiten Fall, wenn auch nach der Belichtung noch ein Gang vorhanden ist, wurde nach dem Verfahren bei kalorimetrischen Arbeiten der Endwert nach der Belichtung unter der Annahme geradlinig extrapoliert, dass auch zu diesem Zeitpunkt der Gang der gleiche war. Die Differenz zwischen diesem Wert und dem Anfangsdruck bei Beginn der Belichtung ist dann die „unkorrigierte Druckzunahme". In Fig. 4 ist ein solcher Versuch (15) graphisch dargestellt.

[1]) Diese Dunkelzersetzung hängt vielleicht mit der Ozonzersetzung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure zusammen, die Harries (Zeitschr. f. Elektroch. 18, 129 (1912) kürzlich beobachtet hat. Die Schliffe des Apparates waren mit konz. H_2SO_4 zerkleinert.

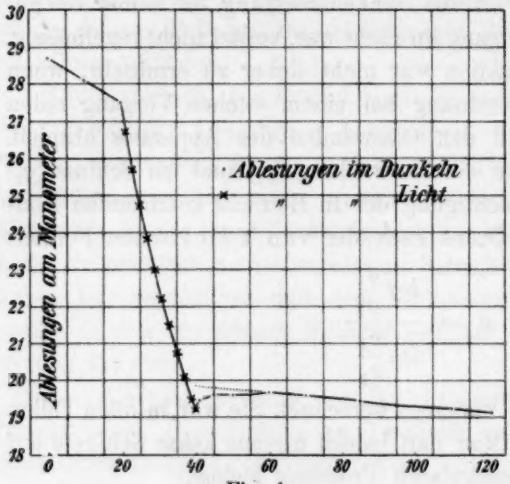


Fig. 4.

Der Betrag der wahren Ozonzersetzung im Licht ergibt sich nun unter Berücksichtigung der häufig bei photochemischen Reaktionen beobachteten Tatsache, dass Dunkel- und Lichtreaktion unabhängig voneinander verlaufen. Wenn man nun die in der Dunkelreaktion während der 20 Minuten dauernden Bestrahlung zersetzte Ozonmenge kennt, kann man durch Subtraktion dieses Werts von dem unkorrigierten Wert die gesuchte Grösse erfahren.

Das hier zu lösende Problem ist mathematisch schwer zu behandeln. Es kommt darauf an, eine gemessene Reaktionsgeschwindigkeit in zwei additive Geschwindigkeiten zu zerlegen, von denen die („Licht"-Reaktion) vorläufig in ihrer Abhängigkeit von der Ozonkonzentration noch unbekannt ist, während die andere („Dunkel"-Reaktion) von Versuch zu Versuch nach einer andern scheinbaren Ordnung verläuft. Es wurde daher in den Fällen, wo der Gang am Anfang und am Schluss der Belichtung nur verhältnismässig klein war, einfach das arithmetische Mittel $\frac{g_1 + g_2}{2}$ als der Wert der Dunkelreaktion genommen, der während der Belichtung in Betracht kam. Dies Verfahren wurde besonders dann angewendet, wenn der Gang am Schluss des Versuchs $= 0$ war. Wenn die Ordnung der Dunkelreaktion $= 1$ wäre, wäre diese Methode auch theoretisch richtig, da sie aber immer grösser als 1 ist, ist die so ermittelte Korrektur immer etwas zu gross. Der Fehler ist jedoch bei kleinem Gang nur sehr gering. Wenn dagegen die Dunkelreaktion zu Beginn der Bestrahlung allein mehr als 10 % der Lichtreaktion betrug (der Betrag konnte bei erhöhter Temperatur auf über 30 % anwachsen), musste eine kompliziertere Interpolationsmethode eingeschlagen werden.

Aus dem beobachteten Gang g_1 bei der Ozonkonzentration c_1 im Beginn der Bestrahlung und dem thermisch korrigierten Werte c_2 nach 20 Minuten wurde zunächst nach obiger Formel die scheinbare Ord-

nung n der Dunkelreaktion berechnet. Bei irgendeiner Ozonkonzentration während der Bestrahlung ist dann die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion:

$$v_d = kc^n$$

k ist aus der Anfangskonzentration c_1 bei Beginn der Belichtung und dem dazu gehörigen Gang g_1 zu berechnen. Dann wird unter der vorläufigen Annahme, dass die Lichtreaktion im wesentlichen monomolekular verläuft, aus den Konzentrationen c_1 und c_2 nach der Formel:

$$k_1 = \frac{1}{20} \log \frac{c_1}{c_2}$$

die auf die Minute als Zeiteinheit bezogene Geschwindigkeitskonstante dieser monomolekularen Reaktion berechnet und dann mittels:

$$\log c_t = \log c_1 - k_1 t$$

c_t für $t = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19$ Minuten ermittelt.

Bei diesen zehn Konzentrationen wurde die im Dunkeln während je zwei Minuten stattfindende Ozonzersetzung mit n und k berechnet und die Summe als der Betrag der Dunkelzersetzung angenommen, der sich während der Belichtung über die Reaktion im Licht superponiert. In Anbetracht der geringen Genauigkeit der photochemischen Untersuchungen selbst wurde diese Interpolationsmethode als genügend genau betrachtet.

In den meisten Versuchen wurde das Ozon-Sauerstoffgemisch nach der Beobachtung des Gangs g_2 am Schluss der 20 Minuten dauernden Belichtung analysiert. In einigen Versuchen wurden jedoch mehrere derartige Belichtungsperioden mit genügend langen Dunkelzeiten zur Ermittlung des Gangs hintereinander durchgeführt und erst am Schluss der letzten analysiert. Die verschiedenen Anfangs- und Endkonzentrationen für jede Periode wurde dann aus den Angaben des Manometers berechnet.

Die Quarzplatte, durch welche die Strahlen in das Rohr eintraten, wurde vor jedem Versuch mittels eines Spiegels auf Klarheit untersucht und häufig mit dem Gummisauger herausgenommen, gereinigt und nach dem Befeuchten der Schliffläche mit konzentrierter Schwefelsäure wieder eingedrückt. Die Aussenseite wurde dann von übergelaufener Säure gereinigt. Wenn alle Schliffstellen mit konzentrierter Schwefelsäure geschmiert waren, erwies sich der Apparat bei den vorkommenden geringen Druckdifferenzen gegen die Atmosphäre tagelang vollkommen dicht.

Für die Verwertung der Versuche war es von Wichtigkeit, ob auch ohne Rührung (die, wie aus Vorversuchen[1]) hervorging, technisch un-

[1]) Eine Rührung von Gasgemengen bei gleichzeitiger exakter Druckmessung ist durch einen schraubenförmigen Glasrührer denkbar. Für photochemische Versuche muss der Rührer aber ausserhalb des eigentlichen Bestrahlungsgefässes

überwindbare Schwierigkeiten bot) während der Bestrahlung der Inhalt des Rohrs hinreichend homogen ist, dass Fälschungen der Versuchsresultate durch unkontrollierbare Diffusionsgefälle ausgeschlossen sind.

Um dies zu entscheiden, wurden Ozon-Sauerstoffgemenge 20 Minuten belichtet und die Bewegung des Meniskus in den letzten zwei Minuten beobachtet. Da schon nach ca. zehn Minuten der stationäre thermische Zustand eingetreten war, so entsprach die am Schluss beobachtete Druckzunahme der Summe der Licht- und Dunkelreaktion. Dann wurde während einer halben Stunde verdunkelt und noch einmal zwei Minuten bestrahlt. Das Manometer machte natürlich in diesen zwei Minuten einen viel grössern Ausschlag als vorher, weil während der Verdunklung das Gas die Temperatur des Wassers angenommen hatte und sich durch thermische Absorption im ersten Stadium der Bestrahlung ganz besonders erwärmte. Nach einer halben Stunde hatte sich jedoch eine Druckdifferenz eingestellt, die praktisch mit dem vorher beobachteten identisch war.

Bewegung des Meniskus in zwei Minuten.

Am Ende der ersten Belichtung	Nach dem Verdunkeln	Bemerkungen.
0·60 cm	0·62 cm	Durchstrahlte Schicht: 43 cm
0·40 „	0·42 „	„ „ 0·5 „

Es geht hieraus hervor, dass auch bei nur 0·5 cm Entfernung des schwarzen Glaskolbens von der Quarzplatte die Konvektion in dem ganzen Rohr so stark ist, dass das Gemisch als genügend homogen angesehen werden kann. Denn nach der Dunkelperiode, in der etwa entstandene Konzentrationsdifferenzen Zeit gehabt hätten, sich auszugleichen, setzt sich die chemische Lichtwirkung ebenso fort, als ob keine Unterbrechung stattgefunden hätte. Für die Beweiskräftigkeit dieser Versuche ist zu erwähnen, dass ebenso wie bei meinen frühern Ozonversuchen auch in diesem Fall niemals eine Induktionsperiode beobachtet wurde.

Die schnelle für die Versuche günstige Durchmischung des Gasinhalts hängt offenbar mit der Versuchsanordnung zusammen. Da die Reaktion am untern Ende des senkrechten Bestrahlungsrohrs stattfindet, entsteht an dieser Stelle dauernd ein spezifisch leichteres Gasgemisch, das aufsteigend immer durch frisches dichteres Gas verdrängt wird.

arbeiten. Es wurden Versuche mit einer in einem zylindrischen Gefäss mit Quecksilberdichtungen laufenden Schraube angestellt. Die Verbindung mit dem obern und untern Teil des Bestrahlungsrohrs war durch Rohre mit Schliffverbindungen hergestellt. Es stellte sich jedoch heraus, dass bei den notwendigen kleinen Dimensionen auch bei hoher Tourenzahl die Zirkulationsgeschwindigkeit nur minimal ist.

In den folgenden Tabellen 1—6 sind die einzelnen Versuche wiedergegeben. Da es im wesentlichen auf den Reaktionsmechanismus ankam, wurden die Anfangskonzentrationen des Ozons und die Länge der durchstrahlten Schicht variiert; in einigen Versuchen auch die Temperatur und die Lichtstärke. Die unter denselben Bedingungen des Bestrahlungsgefässes, d. h. bei gleicher Stellung des Glaskolbens ausgeführten Versuche sind in je einer Tabelle zusammengefasst. Die einzelnen Spalten enthalten folgende Angaben:

Spalte 1: Die Nummer des Versuchs.
„ 2: Die mittlere Temperatur des Wassers während der Bestrahlung.
„ 3: Der Partialdruck des Ozons in Prozenten einer Atmosphäre, wie er sich aus der Titration des Gefässinhalts am Schluss des Versuchs berechnet.
„ 4: Der Partialdruck zur Zeit der Wiederverdunklung, extrapoliert aus dem Gang g_2 nach der Bestrahlung.
„ 5: Die „unkorrigierte" Veränderung des Manometers während der Belichtung in cm H_2SO_4.
„ 6: Die „unkorrigierte" Druckdifferenz in Partialdrucken (%).
„ 7: Der aus den Zahlen der Spalten 4 und 6 berechnete Partialdruck bei Beginn der Belichtung.
„ 8: Der Gang g_1 vor der Bestrahlung für 20 Minuten in cm H_2SO_4.
„ 9: Der Gang g_1 vor der Bestrahlung in Partialdrucken (%).
„ 10: Der Gang g_2 nach der Bestrahlung für 20 Minuten in cm H_2SO_4.
„ 11: Der Gang g_2 nach der Bestrahlung in Partialdrucken (%).
„ 12: Die Korrektur für die Dunkelreaktion (bei Berechnung als arithmetisches Mittel in Klammern) (%).
„ 13: Die scheinbare Ordnung der Dunkelreaktion.
„ 14: Die korrigierte Druckdifferenz im Licht während 20 Minuten.
„ 15 und 16: Berechnete „Konstanten", deren Bedeutung später besprochen wird.
„ 17: Besondere Bemerkungen.

Die elektrischen Bedingungen der Lampe waren in allen Versuchen ausser bei der zweiten Belichtung des Versuchs Nr. 47 in Tabelle 1 und Nr. 22 in Tabelle 3 dieselben. Die Stromstärke war im Mittel 6·0 Amp. und die Spannung im Mittel 65 Volt. Die Entfernung der äussern Oberfläche der Quarzverschlussplatte von dem obersten Teil des Brennrohrs der Lampe war 12·5 cm, die Entfernung der innern Oberfläche daher 13·2 cm. Die Reihenfolge, in der die einzelnen Versuche angestellt wurden, ergibt sich aus den Versuchsnummern. In den Tabellen

sind sie nach abnehmenden Anfangskonzentrationen des Ozons geordnet (Spalte 7). Die in den Spalten 15 und 16 wiedergegebenen Zahlenwerte sind unter der Annahme berechnet, dass die Reaktion im Licht nach der ersten Ordnung verläuft. Aus den Versuchsdaten ist aber nur die im Licht stattfindende Ozonzersetzung zu ermitteln (Spalte 14), während

Tabelle 1.

Durchstrahlte Schicht: 43 cm; Vol.: 236 ccm.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
30	18·3°	4·65	5·08	8·60	3·07	8·15	1·40	0·50	0·20	0·07	0·24	4·2	2·83	2·13	2·21	
28	17·3	5·07	5·36	6·80	2·43	7·79	1·40	0·50	0·40	0·14	0·29	3·4	2·14	1·60	1·69	
35	17·9	4·65	4·86	7·95	2·83	7·69	1·45	0·52	0·20	0·07	0·24	4·4	2·59	2·06	2·13	
10	18·8	4·93	4·93	7·55	2·69	7·62	0·27	0·10	—	—	(0·05)	—	2·64	2·16	2·14	
41	17·7	4·36	4·45	8·20	2·92	7·37	1·20	0·43	0·10	0·04	0·23	4·5	2·69	2·29	2·35	[3]
18	18·0	4·03	4·25	8·08	2·89	7·14	0·73	0·29	0·09	0·03	(0·16)	4·4	2·73	2·40	2·47	
40	18·3	4·98	5·21	5·25	1·87	7·08	0·85	0·30	0·20	0·07	0·16	4·8	1·71	1·38	1·41	
15	19·0	4·07	4·32	7·65	2·74	7·06	1·20	0·43	0·18	0·06	0·18	4·0	2·56	2·25	2·32	
39	18·7	4·05	4·25	5·20	1·87	6·12	0·90	0·32	0·25	0 09	0·18	3·5	1·69	1·61	1·67	
45	19·7	4·23	4·30	4·90	1·75	6·05	0·10	0·04	0·07	0·02	(0·03)	2·0	1·72	1·66	1·68	
19	18·4	2·93	2·93	5·25	1·87	4·80	0·30	0·11	—	—	(0·05)	—	1·82	2·39	2·40	
16	18·7	0·91	0·91	2·15	0·77	1·68	0·10	0·04	—	—	(0·02)	—	0·75	2·96	2·99	
46	19·5	—	3·61	4·40	1·57	5·18	0·25	0·09	—	—	(0·04)	—	1·53	1·74	1·76	[2]
	19·9	—	2·54	3·00	1·07	3·61	—	—	—	—	—	—	1·07	1·76		[2]
	20·2	1·83	1·83	2·00	0·71	2·54	—	—	—	—	—	—	0·71	1·63		
51	18·5	—	2·64	5·35	1·91	4·55	0·30	0·11	—	—	(0·05)	—	1·86	2·63	2·67	
	18·7	—	1·53	3·10	1·11	2·64	—	—	—	—	—	—	1·11	2·71		
	18·8	0·91	0·91	1·75	0·62	1·53	—	—	—	—	—	—	0·62	2·59		
47	16·2	—	4·07	7·97	2·84	6·91	0·50	0·18	—	—	(0·04)	—	2·75	2·53	2·58	[2]
	16·7	3·57	3·57	0·70	0·25	3·82	0·05	0·02	—	—	(0·01)	—	0·24	0·35	[5]	[2]
36	25·4	4·31	4·74	8·30	2·96	7·70	2·33	0·83	0·37	0·13	0·39	3·9	2·60	2·02	2·19	[2]
37	35·3	3·28	3·56	7·70	2·74	6·30	2·80	1·00	0·30	0·11	0·41	3·8	2·33	2·30	2·52	[3]
29	19·2	5·31	5·60	4·05	1·45	7·05	1·20	0·43	0·30	0·11	0·23	5·9	1·22	0·94	0·98	[4]

Tabelle 2.

Durchstrahlte Schicht: 21 cm; Vol.: 228 ccm.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
12	18·6°	4·78	5·07	6·95	2·48	7·55	0·85	0·30	0·20	0·07	0·16	3·7	2·32	1·78	1·87	
14	18·8	4·40	4·61	7·50	2·67	7·28	0·60	0·21	0·13	0·05	(0·13)	—	2·54	2·14	2·19	
11	18·1	4·08	4·31	7·17	2·56	6·87	0·80	0·29	0·12	0·04	0·13	4·3	2·43	2·19	2·23	
13	18·0	1·15	1·15	1·50	0·54	1·69	—	—	—	—	—	—	0·54	1·92		

[1]) Das Gasgemisch enthält 2% Luft.

[2]) Versuche hintereinander angestellt, ohne neue Gasfüllung. Analyse am Schluss der letzten Belichtung.

[3]) Versuche zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

[4]) Lampe brannte wie gewöhnlich, doch war das Licht durch eine halbkreisförmige Blende aus Aluminiumblech, innerhalb des Verbindungsstücks der Lampe annähernd auf die Hälfte abgeblendet.

[5]) Lampe brannte mit 4·3 Amp. und 22 Volt.

Tabelle 3.

Durchstrahlte Schicht: 11 cm; Vol.: 225 ccm.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
23	17·8°	5·06	5·56	6·75	2·41	7·97	0·95	0·34	0·30	0·11	0·22	3·1	2·18	1·61	1·66	
20	17·8	4·69	4·96	7·25	2·59	7·55	1·50	0·54	0·30	0·11	0·27	3·8	2·32	1·83	1·92	
21	18·5	2·53	2·69	3·25	1·16	3·85	0·25	0·09	0·13	0·05	(0·07)	1·7	1·09	1·67	1·69	
22	16·6	6·35	6·80	4·30	1·53	8·33	1·15	0·41	0·40	0·14	0·25	5·3	1·28	0·83	0·86	[1]

Tabelle 4.

Durchstrahlte Schicht: 5·8 cm; Vol.: 223 ccm.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	18	11	12	13	14	15	16	17
24	17·8°	5·33	5·62	6·67	2·38	8·00	1·55	0·55	0·30	0·11	0·28	4·7	2·10	1·52	1·59	
25	17·9	3·34	3·34	3·50	1·25	4·59	0·30	0·11	—	—	(0·05)	—	1·20	1·51	1·54	

Tabelle 5.

Durchstrahlte Schicht: 2·0 cm; Vol.: 222 ccm.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
26	16·6°	5·67	5·99	7·00	2·50	8·49	1·60	0·57	0·40	0·14	0·31	4·0	2·19	1·50	1·55	
27	18·3	3·65	3·74	3·42	1·22	4·96	0·45	0·16	0·10	0·04	0·08	4·9	1·14	1·30	1·32	
52	18·9	—	3·29	3·85	1·37	4·66	0·80	0·29	—	—	(0·14)	—	1·23	1·53	1·59	[2]
	19·2	—	2·47	2·30	0·82	3·29	—	—	—	—	—	—	0·82	1·43		
	19·5	—	1·92	1·55	0·55	2·47	—	—	—	—	—	—	0·55	1·26		
	19·6	1·50	1·50	1·17	0·42	1·92	—	—	—	—	—	—	0·42	1·23		

Tabelle 6.

Durchstrahlte Schicht: 0·5 cm; Vol.: 221 ccm.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
31	19·8°	6·05	6·48	4·70	1·68	8·16	1·60	0·57	0·60	0·21	0·37	4·3	1·31	0·80	0·91	
34	16·5	4·45	4·85	3·68	1·31	6·16	0·50	0·18	0·20	0·07	(0·12)	—	1·19	1·07	1·09	
32	20·0	2·88	3·01	2·05	0·73	3·74	0·35	0·13	0·15	0·06	0·09	3·9	0·64	0·93	0·97	
33	18·5	0·79	0·79	0·60	0·21	1·00	0·10	0·04	—	—	(0·02)	—	0·19	1·05	1·07	
38	17·8	—	5·31	5·30	1·89	7·20	1·55	0·55	0·50	0·18	0·33	3·7	1·56	1·22	1·29	[2]
	18·2	—	3·83	2·70	1·21	5·04	0·50	0·18	0·05	0·02	0·07	8·0	1·14	1·28	1·29	
	18·5	—	2·99	2·25	0·80	3·79	0·05	0·02	—	—	(0·01)	—	0·79	1·17	1·17	
	18·8	—	2·45	1·50	0·54	2·99	—	—	—	—	—	—	0·54	1·00		
	19·0	2·00	2·00	1·25	0·45	2·45	—	—	—	—	—	—	0·45	1·01		
48	18·0	—	4·47	4·30	1·53	6·00	0·80	0·28	0·20	0·07	0·15	4·7	1·38	1·30	1·35	[2]
	18·6	—	3·22	2·60	0·93	4·15	0·20	0·07	—	—	(0·03)	—	0·90	1·22	1·23	
	18·8	2·61	2·61	1·70	0·61	3·22	—	—	—	—	—	—	0·61	1·05		
49	19·5	—	2·62	2·42	0·86	3·48	0·35	0·12	—	—	(0·06)	—	0·80	1·30	1·33	[2]
	19·6	—	2·05	1·61	0·57	2·62	—	—	—	—	—	—	0·57	1·22		
	19·7	—	1·61	1·22	0·44	2·05	—	—	—	—	—	—	0·44	1·21		
	19·8	—	1·28	0·92	0·33	1·61	—	—	—	—	—	—	0·33	1·15		
	19·8	1·05	1·05	0·63	0·23	1·28	—	—	—	—	—	—	0·23	0·99		

[1]) Lampe brannte mit 6·3 Amp. und 43 Volt.

[2]) Versuche hintereinander angestellt, ohne neue Gasfüllung. Analyse am Schluss der letzten Belichtung.

die in den Spalten 7 und 4 stehenden Konzentrationen die Anfangs- und Endwerte für die Zersetzung im Licht und im Dunkeln darstellen. Die Werte der Spalten 15 und 16 sind daher extreme Werte, welche nach der Formel:

$$k = \frac{2{\cdot}3}{20} \log \frac{c_1}{c_2}$$

unter der Annahme berechnet wurden, dass Lichtreaktion und Dunkelreaktion nicht gleichzeitig, sondern hintereinander verlaufen. Für Spalte 15 wurde angenommen, dass zuerst die ganze Lichtreaktion stattfindet und dann die Dunkelreaktion. Für c_1 wurde daher der Zahlenwert der Spalte 7 und für c_2 die Endkonzentration in Spalte 4 + der Korrektion in Spalte 12 eingesetzt. Für Spalte 16 wurde die entgegengesetzte Annahme gemacht, dass die Dunkelreaktion der Lichtreaktion vorausgeht. c_1 ist demnach der Zahlenwert der Spalte 7 — der Korrektion, und c_2 die Endkonzentration der Spalte 4. Da die scheinbare Ordnung der Dunkelreaktion (Spalte 13) immer hoch ist, wird die spontane Ozonzersetzung immer zu einem grössern Anteil bei den höhern Ozonkonzentrationen stattfinden. Die zweite Annahme (Spalte 16) nähert sich also mehr der Wahrheit, die zwischen diesen beiden Extremen liegt. Da die Werte in den meisten Fällen nicht stark voneinander verschieden sind, wurde auf die Angabe eines Mittelwerts, der nur ein willkürlicher sein könnte, verzichtet.

Bei der Betrachtung der Tabellen fällt zunächst auf, dass die Reproduzierbarkeit der Versuche, welche unter denselben Bedingungen angestellt worden sind, eine nur beschränkte ist. So schwanken die Zahlen der Spalte 15 für die ersten acht Versuche der Tabelle 1 zwischen 1·38 und 2·25. Wenn man von dem Versuch 40 absieht, wo die Quarzplatte mit etwas Schwefelsäure bedeckt war, bleibt noch als niedrigster Wert 1·60, d. h. die Differenz beträgt ca. 30 % des Maximalwerts.

Es muss jedoch bei der Einschätzung des Werts derartiger Versuche berücksichtigt werden, dass im allgemeinen die Reproduzierbarkeit quantitativer photochemischer Versuche selbst unter den günstigsten Verhältnissen nicht weiter als auf ca. 10 % getrieben werden kann. Um dies zu erreichen, muss man mit schwachen Lichtquellen arbeiten, die bis auf die günstigsten Teile abzublenden sind. Ausserdem sind die meistens untersuchten flüssigen Systeme leichter zu definieren als die gegen unkontrollierbare Einflüsse, wie Oberflächenerscheinungen, viel empfindlichern Gasreaktionen. In unserm Fall wird aber eine starke Quecksilberbogenlampe benutzt, deren stationärer Zustand in bezug auf die elektrischen Grössen und die Abkühlung durch das Kühlwasser

nicht absolut konstant zu erhalten ist. Die quantitative Reproduzierbarkeit der photochemischen Ozonzersetzung bis auf ca. 30% in Versuchen, die sich über mehrere Monate erstrecken, ist daher als ausreichend zu betrachten.

Aus den Einzelversuchen der Tabellen 1 bis 6 ist zu entnehmen, dass die nach der obigen Formel für monomolekulare Reaktionen berechneten Konstanten keinen ausgesprochenen Gang mit der Konzentration zeigt. Der absolut grösste gefundene Wert bei der kleinsten Konzentration in Tabelle 1 (Versuch 16) ist offenbar durch Versuchsfehler vorgetäuscht, die bei den kleinen Differenzen mehr ins Gewicht fallen. Der dritte Teil des Versuchs 46 zeigt bei einer ähnlichen Anfangskonzentration wieder den normalen Wert. Aus den Einzelversuchen, welche immer mit einer frischen Gasfüllung ausgeführt wurden, und vor denen der ganze Apparat von Zeit zu Zeit gereinigt wurde, lässt sich demnach folgern, dass die Annahmen, unter denen die Werte der Spalten 15 und 16 berechnet sind, zutreffen, dass die Ozonzersetzung im Licht daher nach der ersten Ordnung verläuft.

Dieses Resultat gilt für alle Tabellen, welche sich nur durch die Länge der durchstrahlten Gasschicht unterscheiden. Es ist jedoch deutlich, dass der Zahlenwert dieser Konstante für die monomolekulare Reaktion in Tabelle 1 und 2 im wesentlichen derselbe ist, von Tabelle 3 bis 6 dagegen kontinuierlich fällt. In Tabelle 6 beträgt die Konstante bei einer durchstrahlten Schicht von 0·5 cm nur noch ca. 50% des Werts bei 43 cm Schichtlänge. Es ist hieraus zu schliessen, dass die Lichtreaktion im wesentlichen im untern Teil des Bestrahlungsrohrs stattfindet, und dass die obern 30 cm für das wirksame ultraviolette Licht im Dunkeln liegen. Bei der Stellung des schwarzen Glaskolbens in weniger als 11 cm Entfernung von der Quarzplatte wird also nicht mehr alles wirksame Licht vom Ozon absorbiert. Dass auch unter diesen Umständen die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional der Ozonkonzentration verläuft, stimmt mit dem Befund von Frl. v. Bahr überein, während Regener bei vollständiger Absorption die Monomolekularität in einem Versuch gefunden hatte.

Um von Zufälligkeiten frei zu sein, die bei der Füllung eintreten und einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben können, wurden die Versuche in der Weise abgeändert, dass bei einer Füllung mehrere Bestrahlungsperioden hintereinander untersucht wurden. Hier zeigte sich nun, dass die Annahmen für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante nicht mehr zutreffen, denn es konnte ein deutliches Abnehmen der Konstanten mit sinkender Ozonkonzentration be-

obachtet werden. Dieser Gang war sehr gering bei den Versuchen 46 und 51 bei 43 cm Schichtlänge, dagegen war er sehr deutlich bei den Versuchen 38, 48 und 49 (Tabelle 6) bei 0·5 cm Schichtdicke und bei Versuch 52 (Tabelle 5). Ein solcher Gang deutet immer darauf hin, dass die scheinbare Ordnung der Reaktion höher ist, als bei der Berechnung angenommen.

Man kann daher sagen, dass die scheinbare Ordnung der Ozonzersetzung im Licht um so grösser als 1 ist, je dünner die durchstrahlte Schicht ist. Es ist dies ein Resultat, das qualitativ mit der sogenannten „Intensitätsauffassung" photochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten übereinstimmt[1]). Diese Art der Berechnung nimmt als Grundlage an, dass für photochemische Reaktionen ebenso wie für rein chemische Reaktionsgeschwindigkeiten das Massenwirkungsgesetz gilt, und dass die Molekularkoeffizienten in die Geschwindigkeitsgleichung eingesetzt werden müssen, welche sich aus der stöchiometrischen Gleichung für die Reaktion ergeben. Unter rechnerischer Berücksichtigung der Lichtabsorption in dem reagierenden Gemisch ergibt sich, dass die wirklich im Licht beobachtete Ordnung der Reaktion bei sehr schwacher Absorption gleich dieser normalen Ordnung, bei sehr starker Absorption dagegen um 1 kleiner ist. Wenn die chemisch wirksamen Strahlen nur teilweise absorbiert werden, muss dagegen die Ordnung zwischen diesen beiden Extremen liegen. In unserm Falle verläuft die chemische Reaktion nach der Gleichung:

$$2\,O_3 = 3\,O_2.$$

Bei sehr schwacher Absorption, also bei dünnen durchstrahlten Schichten wäre die scheinbare Ordnung im Licht daher = 2, bei vollständiger Absorption in langen Gasschichten dagegen = 1. Bei den kleinsten in meinem Apparat untersuchten Schichtdicken von 2·0 und 0·5 cm ist die Absorption immer noch stark, aber nicht mehr vollständig, die gemessene Reaktionsordnung liegt daher zwischen 1 und 2. Die aus den besprochenen Versuchen berechneten scheinbaren Reaktionsordnungen sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Soweit sind die Versuche im Einklang mit der „Intensitätsauffassung". Nun wurde aber von Luther[2]) darauf aufmerksam gemacht, dass alle bis jetzt untersuchten photochemischen Reaktionen nach einer scheinbaren Reaktionsordnung verlaufen, welche = 1 oder kleiner als 1 ist, und da dies auch bei Vorgängen der Fall ist, die stöchio-

[1]) Vgl. S. 80.

[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 450 (1908).

Tabelle 7.

Versuch Nr.	Länge der Schicht	Scheinbare Reaktionsordnung
46	43 cm	1·09
51	43 „	1·02
52	2 „	1·28
38	0·5 cm	1·23
48	0·5 „	1·39
49	0·5 „	1·29

metrisch unzweifelhaft bimolekular sind, wie z. B. die Polymerisation des Anthracens zum Dianthracen:

$$2\,C_{14}H_{10} = C_{28}H_{20}$$

lag die Verallgemeinerung nahe, dass der wirkliche Reaktionsverlauf aller photochemischer Reaktionen monomolekular ist. Die beobachtete scheinbare Ordnung würde dann je nach der Lichtabsorption zwischen 0 und 1 liegen. In dem hier beobachteten Verlauf des Ozonzerfalls im ultravioletten Licht ist also zum ersten Male eine photochemische Reaktion aufgefunden worden, deren scheinbare Ordnung höher als 1 ist. Es ist dies eine Ausnahme von dieser Regel, zu deren Erklärung neue Zusatzhypothesen nötig wären. Ich möchte es aber vermeiden, das schon theoretisch ziemlich unübersichtliche Gebiet der Photochemie noch mit weitern schwer zu prüfenden Annahmen zu überlasten, und halte es für richtiger, die sogenannte „Intensitätsauffassung" überhaupt aufzugeben, da sie auch in andern Fällen, besonders bei den arbeitspeichernden photochemischen Reaktionen, nicht in ausreichender Weise durch Versuche gestützt wird.

Eine Erklärung für die beobachteten Erscheinungen ergibt sich auf Grund der einfachen Annahme, dass die von dem lichtempfindlichen System absorbierte Lichtenergie massgebend für den Verlauf des beobachteten photochemischen Prozesses ist. Bei arbeitspeichernden[1]) photochemischen Vorgängen ist die aufgespeicherte chemische Energie proportional der absorbierten Lichtenergie. Bei den arbeitleistenden Prozessen ist die Beziehung nicht so einfach, weil derartige Reaktionen sich immer komplex aus mehrern Teilvorgängen zusammensetzen. Die Ozonzersetzung ist aber ein Vorgang, der Arbeit leisten kann, und zwar gehört er zu den eigentlichen katalytischen Lichtreaktionen. Wenn auch das charakteristischste Anzeichen für die katalytischen Lichtreaktionen, eine Nachwirkung im Dunkeln, noch nicht aufgefunden werden konnte, so spricht doch für den katalytischen Charakter die

[1]) Vgl. die Nomenklatur Weigert, Zeitschr. f. wiss. Photographie **10**, 1 (1911).

Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gegen äussere Einflüsse bei konstanten Bestrahlungsbedingungen. So hat z. B. Frl. v. Bahr beobachtet, dass die Geschwindigkeitskonstante in hohem Masse von dem Gesamtdruck des Gases abhängig ist.

Es lassen sich also auf unsern hier untersuchten Fall die Annahmen anwenden, welche ich vor einiger Zeit zur Erklärung der katalytischen Lichtreaktionen vorgeschlagen habe[1]). Durch die Bestrahlung des absorbierenden Ozons entsteht in einer arbeitspeichernden Reaktion ein heterogener Katalysator, der seinerseits die Zersetzung weiterer Ozonmoleküle beschleunigt. Die Verhältnisse liegen hier jedoch insofern etwas verwickelter als bei den früher betrachteten Vorgängen, wo durch die Lichtabsorption des Chlors die Reaktionskerne photochemisch entstanden, weil das primäre Produkt der Lichtwirkung, der Ozonkatalysator, über dessen Natur noch nichts ausgesagt werden kann, offenbar bei seiner Zersetzung nicht wieder in Ozon, sondern wahrscheinlich in Sauerstoff übergeht. Vielleicht sind es auch abgeschleuderte Elektronen oder geladene Gasionen, die die Rolle der Reaktionskerne übernehmen. Auf jeden Fall wird sich eine stationäre Konzentration des Katalysators einstellen, wenn die Bildungsgeschwindigkeit durch die Bestrahlung gleich der Geschwindigkeit der Zersetzung oder Wiedervereinigung geworden ist. Dieser stationäre Zustand ist aus Analogie mit den Resultaten bei andern arbeitspeichernden photochemischen Vorgängen im wesentlichen proportional der absorbierten Lichtmenge.

Die heterogenen Teilchen, die immer neu gebildet werden, bewirken nur bei direkter Berührung mit den andern Ozonmolekülen der Gasmasse die Zersetzung; ihre nächste Umgebung verarmt daher an Ozon, und es stellt sich ein Diffusionsgefälle ein, welches die weitere Nachlieferung des Ozons zu den Katalysatoren regelt und damit den Fortgang der Reaktion bestimmt, wie dies ja bei den bekannten heterogenen Katalysatoren stets beobachtet worden ist[2]). Die Diffusion ist aber proportional dem Diffusionskoeffizienten D, der Differenz der Konzentrationen des Ozons an der Oberfläche der Reaktionskerne (c_k) und im Innern der Gasmasse (c) und umgekehrt proportional der Dicke d der Diffusionsschicht. Wenn die Zersetzungsgeschwindigkeit an der Oberfläche der Kerne gross ist, ist dort die Konzentration sehr klein, und die Diffusionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration des Ozons. Man kann daher als einfachsten Ausdruck für die hier vorliegenden Verhältnisse die Gleichung ansetzen:

[1]) Ann. d. Physik [4] **24**, 246 (1907).
[2]) Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl.

$$-\frac{dc}{dt} = KI_0(1-e^{-mlc}).\frac{Dc}{d}. \quad (1)$$

In dieser Formel bedeutet K einen Proportionalitätsfaktor, I_0 die Intensität des chemisch wirksamen Lichts beim Eintritt in das Gasgemisch, m den Extinktionskoeffizienten des Ozons, der gross ist, da schon nach Durchstrahlung von ca. 10 cm praktisch alles Licht absorbiert ist, l bedeutet die Dicke der durchstrahlten Gasschicht und e die Basis der natürlichen Logarithmen.

Bei grossen durchstrahlten Schichtdicken l bleibt der erste Faktor, welcher der absorbierten Lichtenergie proportional ist, auch bei kleinen Konzentrationen konstant, und die Gleichung geht über in

$$-\frac{dc}{dt} = KI_0.\frac{Dc}{d}, \quad (2)$$

d. h. bei Konstanthaltung aller andern Werte ist die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ozonkonzentration proportional.

Bei unendlich kleinen Schichtdicken dl ist der erste Faktor der Gleichung proportional der Konzentration des Ozons, und man erhält:

$$-\frac{dc}{dt} = KIm.dl.c.\frac{Dc}{d}, \quad (3)$$

d. h. einen bimolekularen Verlauf. Bei 43 cm Schichtlänge ist die Ordnung des Vorgangs daher monomolekular, und bei 0·5 cm Schichtdicke liegt die Reaktionsordnung zwischen 1 und 2.

Eine weitere Stütze für diese Auffassung ist der von Frl. v. Bahr mitgeteilte sehr interessante Befund, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons mit zunehmendem Gesamtdruck des Gasgemisches abnimmt. Es wurde zunächst unter vermindertem Druck gearbeitet und dann der Gesamtdruck durch Einströmenlassen anderer Gase erhöht. Es ist für das Resultat gleichgültig, ob neben Ozon Sauerstoff, Luft oder Kohlendioxyd zugegen ist. Die Geschwindigkeit, in beliebigem Masse ausgedrückt, schwankte von 0·059 bei 760 mm Gesamtdruck bis 0·88 bei 15 mm Druck. Dies Resultat ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass die Ozonmoleküle in dem dichtern Gase langsamer beweglich sind als in dem dünnern, d. h. dass der Diffusionskoeffizient D in dem verdünnten Gase ein grösserer ist. Es ist dieses ganz analog der Beobachtung, die Bredig beim Studium der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds an kolloiden Metallen gemacht hat[1]). Wenn der Lösung Zucker zugesetzt war, wurde die Beweglichkeit des Wasserstoffsuper-

[1]) Z. f. Elektroch. 12, 582 (1906).

oxyds kleiner, und bei derselben Menge des Katalysators war die zersetzte Menge H_2O_2 geringer als ohne diese Zusätze.

Die durch die Druckverminderung bewirkte Vergrösserung des Diffusionskoeffizienten hat aber offenbar noch eine andere Folge. Da die Zersetzung der Ozonmoleküle an der Oberfläche der Reaktionskerne allerdings schnell, aber nicht momentan erfolgt, so ist es bei raschem Nachströmen von unzersetztem Ozon möglich, dass die Verarmung an der Oberfläche nicht vollständig ist. Die Konzentration c_k behält also einen endlichen Wert. Es wird daher nicht mehr die Formel (1) gelten, sondern die allgemeinere:

$$-\frac{dc}{dt} = KI_0(1 - e^{-mlc}) \cdot \frac{D(c - c_k)}{d}. \qquad (4)$$

Die nach dieser Formel zu berechnende Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons wird sich um so mehr von der mit Formel (1) berechneten unterscheiden, je grösser die Konzentration c ist. Diese Abweichung bewirkt, dass die scheinbare Ordnung bei der schnellen Diffusion unter geringen Drucken kleiner ist als bei der langsamen in Gasgemischen von Atmosphärendruck. Es ist dies vielleicht eine Erklärung dafür, dass Frl. v. Bahr auch bei unvollständiger optischer Absorption in den verdünnten Gasen einen monomolekularen Verlauf der Zersetzung beobachtet hat.

Dieses quantitative Resultat ist natürlich ein zufälliges. Die normal über 1 liegende scheinbare Ordnung wird etwas erniedrigt und kann dann in der Nähe von 1 gefunden werden. Tatsächlich sind auch die Resultate von Frl. v. Bahr, die mit einer nicht sehr exakten Analysenmethode erhalten wurden, so, dass sich die erste Ordnung nur annähernd berechnen lässt.

Man kann diese Anschauung auch noch nach einer andern Seite durchführen. Wenn die katalytische Wirksamkeit der Kerne eine schwächere ist, so ist der Gesamteffekt natürlich der gleiche wie in dem vorhergehenden Fall, wo die Nachlieferung des Ozons so stark zunahm, dass die Umgebung der Kerne nicht vollständig verarmte: die gemessene scheinbare Ordnung wird kleiner. Nun haben wir bis jetzt noch kein Mittel, die Wirksamkeit des Ozonkatalysators beliebig zu verkleinern[1]). Dagegen besitzen wir einen andern photochemischen Katalysator, der durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht gebildet wird, und dessen

[1]) Es erscheint wahrscheinlich, dass gasförmige Zusätze eine Art Vergiftung des Katalysators bewirken können. Die quantitativen Verhältnisse unter diesen Bedingungen sollen in einer spätern Mitteilung wiedergegeben werden.

Wirksamkeit offenbar eine viel schwächere ist. Tatsächlich konnte ich bei meiner frühern Untersuchung über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons im sichtbaren Licht bei Gegenwart von Chlor die scheinbare Reaktionsordnung 0 beobachten[1]). Ich nahm damals als Grund für die Erscheinung an, dass die Reaktionskerne aus Chlor nur eine beschränkte Anzahl Ozonmoleküle zersetzen könnten, was einer geringen Wirksamkeit entspricht.

Wir haben also in den Resultaten, welche die verschiedenen Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons im Licht gehabt haben, Beispiele vor uns, dass dieselbe Reaktion nach den verschiedensten scheinbaren Ordnungen verläuft[2]). Wie ich schon an anderer Stelle betont habe[3]), ist es bei photochemischen reaktionskinetischen Untersuchungen unmöglich, allein aus der scheinbaren Ordnung irgend einen Schluss auf den Reaktionsmechanismus zu ziehen, besonders nicht auf die Anzahl der Moleküle, welche sich an der chemischen Reaktion beteiligen. Dies gilt in ganz hervorragendem Masse für die katalytischen Lichtreaktionen. Der photochemische Ozonzerfall ist ein Beispiel für diese Anschauung. Es sollen noch einige andere Gasreaktionen von diesem Standpunkt aus untersucht werden.

Mit der Untersuchung der Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Ozonkonzentration war der wesentliche Zweck der vorliegenden Arbeit erfüllt. Es wurden noch einige wenige Versuche angestellt, die Einflüsse der Lichtintensität und der Temperatur zu ermitteln. Die Versuche Nr. 47_2 (Tabelle 1) und Nr. 22 (Tabelle 3), bei denen die Lampe mit einer geringern Spannung brannte, haben qualitatives Interesse durch das Resultat, dass in diesen Fällen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons eine kleinere ist. Der Grad der Lichtschwächung bei den veränderten elektrischen Bedingungen wurde nicht auf einem andern Wege bestimmt. Bei Versuch 29 (Tabelle 1) wurde im Innern des Verbindungsstücks zwischen dem Lampengehäuse und dem Reaktionsgefäss eine halbkreisförmige Blende aus Aluminiumblech angebracht, die die Hälfte des Lichts abblendete. Die Reaktionsgeschwindigkeit sank dadurch auch auf die Hälfte des gewöhnlichen Werts. Eine exakt bestimmte Lichtschwächung wird sich offenbar nur durch rotierende Sektorenscheiben im Innern des Verbindungsstücks bewirken lassen.

---

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 591 (1908).

[2]) Vgl. hierzu die schöne Zusammenstellung von Coehn, Photochemische Vorgänge in Gasen. Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik **7**, 568, Anm. 1 (1911)

[3]) Zeitschr. f. wiss. Photographie **7**, 278 (1909).

Die Versuche 36 und 37 (Tabelle 1) wurden bei 25·4 und 35·3° ausgeführt, während die Temperaturen bei allen andern Versuchen zwischen 17 und 20° schwankten. Die Zahlenwerte der Spalten 15 und 16 sind bei 25·4° dieselben, wie bei allen andern Versuchen, bei 35·3° scheint dagegen eine geringe Vergrösserung der Reaktionsgegeschwindigkeit stattgefunden zu haben. Auf jeden Fall ist der Einfluss der Temperatur, wie bei fast allen photochemischen Reaktionen nur klein. Bei noch höhern Temperaturen wurde der Vorgang nicht untersucht, weil die spontane Ozonzersetzung im Dunkeln mit der Temperatur sehr stark zunimmt.

Um die Empfindlichkeit der photochemischen Ozonzersetzung annähernd kennen zu lernen, war es von Interesse, die absorbierte Lichtenergie mit der bei der Ozonzersetzung frei werdenden Wärme zu vergleichen. Da es sich hier um eine arbeitsleistende katalytische Lichtreaktion handelt, erfahren wir aus einer solchen Überschlagsrechnung natürlich nichts über die Verwandelbarkeit von Licht in chemische Energie. Die über diesen sehr wichtigen Wert existierenden Experimentaluntersuchungen sollen an anderer Stelle zusammengestellt werden.

Wir wählen für eine derartige Berechnung den ersten Versuch der Tabelle 1, bei dem unter den immer herrschenden Strahlungsbedingungen die maximale Ozonmenge in der 20 Minuten dauernden Bestrahlungszeit zersetzt wurde. Die Lampe brannte mit 65 Volt und 6 Ampère. Die Entfernung der Quarzplatte von dem höchsten Punkt der ∩-förmigen Brennerröhre betrug 12·5 cm. Da die Platte 0·7 cm dick war, traten die Lichtstrahlen in einer Entfernung von 13·2 cm in das Ozon-Sauerstoffgemisch ein. Der Durchmesser der Quarzplatte betrug 2·3 cm. Von den vom Lichtbogen ausgehenden Strahlen werden nur diejenigen für die chemische Reaktion in dem senkrecht darüber befindlichen Bestrahlungsgefäss ausgenutzt, die von dem obern halbkreisförmigen Stück des ∩ emittiert werden. Die Länge des Lichtbogens von Elektrode zu Elektrode gemessen war 6·1 cm, und die Länge des obern Teiles 3·1 cm. Nur dieser Teil kommt demnach als Lichtquelle in Betracht. Falls die gesamte in die Lampe hineingeschickte elektrische Energie in Strahlung umgesetzt würde, würden in das Gasgemisch:

$$\frac{65 \,.\, 6 \,.\, 1200 \,.\, 3{\cdot}1 \,.\, 1{\cdot}15^2}{4{\cdot}3 \,.\, 6{\cdot}1 \,.\, 4 \,.\, 13{\cdot}2^2} = 105 \text{ kal.}$$

eintreten.

Nun kann man aber schätzen, dass nur ca. 20 % der elektrischen Energie als Strahlung nutzbar gemacht werden, so dass nur 21 kal.

in Betracht kommen. Dieser Betrag verringert sich noch bedeutend, wenn man berücksichtigt, dass nur die vom Ozon absorbierten Wellenlängen die chemische Reaktion veranlassen können. Da nach E. Meyer[1]) Ozon bei 257 $\mu\mu$ ein starkes Absorptionsmaximum hat, kommt nur die vom Quecksilberlichtbogen emittierte Liniengruppe von 249 bis 256 $\mu\mu$ in Betracht. Diese Strahlen werden bei 43 cm Schichtlänge auch vollständig absorbiert. Aus den Messungen von Ladenburg[2]) über die Energieverteilung in der Quecksilberlampe lässt sich nun schätzen, dass dieser Liniengruppe ungefähr 2 % der Gesamtstrahlungsenergie zukommt[3]). Der chemisch wirksamen Strahlung entsprechen unter den gewählten experimentellen Bedingungen also 0·4 kal. in 20 Minuten.

In dieser Zeit zersetzten sich 2·83 Vol-% Ozon was unter Berücksichtigung des Volumens des Bestrahlungsgefässes = 236 ccm bei 18° 6·7 ccm entspricht. Wenn wir als Wärmetönung bei der Umwandlung von 1 Mol Ozon in 1·5 Mole Sauerstoff rund 30000 kal. setzen, werden bei der photochemischen Ozonzersetzung 8·4 kal. entwickelt. Es ist dies ca. 20mal mehr, als die Energie der absorbierten Strahlung beträgt. Wir könnten dieses Verhältnis noch bedeutend vergrössern, wenn wir nach dem Beispiel von Fräulein von Bahr die Reaktion unter vermindertem Druck stattfinden liessen.

Die Ozonzersetzung im ultravioletten Licht ist also eine äusserst empfindliche photochemische Reaktion, die vielleicht bei Verwendung einfacherer Apparate und empfindlicherer Analysenmethoden zu aktinometrischen Zwecken benutzt werden könnte. Der nach den obigen Betrachtungen primär gebildete Ozonkatalysator scheint demnach ausserordentlich wirksam zu sein.

Sehr viel schwächer wirkt der Chlorkatalysator auf Ozon, wie aus einer analogen energetischen Rechnung mit den Daten meiner frühern Abhandlung[4]) über die Ozonzersetzung im sichtbaren Licht bei Gegenwart von Chlor hervorgeht. Es wurde ein Versuch betrachtet, wo bei einem Gehalt von 24 Vol.-% Chlor in einer Stunde eine Zersetzung von 0·325 % Ozon stattfand. Die Entfernung von der Quecksilberlampe betrug 97 cm, die Lampe brannte mit 150 Volt und 3·3 Amp., und das 12 cm lange Brennrohr war bis auf 3·8 cm abgeblendet. Die bestrahlte Oberfläche des Untersuchungsgefässes betrug ca. 80 qcm und das Volumen ca. 300 ccm. Wenn wieder das Verhältnis von 20 %

[1]) Ann. d. Phys. [4] 12, 849 (1903).
[2]) Physik. Zeitschr. 1904, 414.
[3]) Vgl. Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, S. 19.
[4]) Z. f. Elektrochem. 14, 591 (1908).

zwischen der emittierten Gesamtstrahlung und der vernutzten elektrischen Energie angenommen wird, so trafen das Bestrahlungsgefäss 18 kal. pro Stunde. Da aber bei diesen Versuchen in Glasgefässen gearbeitet wurde, so kommen nur die sehr intensiven violetten Linien von 400 bis 412 $\mu\mu$ und die ultravioletten von 351 bis 371 $\mu\mu$ für die Absorption durch das Chlor in Betracht, die nach einer ähnlichen Schätzung wie vorher ca. 20 % der Gesamtstrahlungsenergie enthalten. Aus der Tabelle 4 der frühern Mitteilung geht hervor, dass bei 24 % Chlorgehalt ca. 80 % der Strahlung absorbiert werden, so dass 2·9 kal. unter den gewählten Versuchsbedingungen pro Stunde chemisch wirksam sein können.

Die Reaktionsgeschwindigkeit betrug (unabhängig von der Ozonkonzentration) 0·325 % = 1·0 ccm pro Stunde. Dies entspricht einer Entwicklung von ca. 1·3 kal., also weniger als der Hälfte der absorbierten Strahlungsenergie.

Es geht aus diesen vergleichenden Schätzungen, die wahrscheinlich nur der Grössenordnung nach richtig sind, hervor, dass die sensibilisierte photochemische Ozonzersetzung bezogen auf die Einheit der absorbierten chemisch wirksamen Strahlungsenergiemenge ungefähr 40mal unempfindlicher ist als die direkte Zersetzung durch Strahlen, welche vom Ozon selbst absorbiert werden. Auch bei der Sensibilisierung der photographischen Trockenplatten geht aus den Versuchen von Leimbach[1]) hervor, dass in den langwelligen Spektralgebieten, wo die Platte erst durch Sensibilisation empfindlich gemacht ist, die absolute Empfindlichkeit kleiner ist als im Blau und Violett.

Natürlich haben derartige vergleichende Schätzungen keinen absoluten Wert, da sowohl die Konzentration des Ozons als auch die Temperatur das Verhältnis verändern können[2]). Die Vergrösserung der Ozonkonzentration macht die Zersetzung im ultravioletten Licht gewissermassen empfindlicher, während sie bei der sensibilisierten Reaktion keinen merklichen Einfluss hat. Zur Kenntnis der Energieverhältnisse bei katalytischen Lichtreaktionen, über die nur wenige Angaben existieren, haben aber vielleicht diese Schätzungen Interesse.

Zusammenfassung.

1. Die Ozonzersetzung im ultravioletten Licht wurde vom reaktionskinetischen Standpunkt aus untersucht, um die in der Literatur exi-

[1]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 157 (1909).

[2]) Im Gegensatz zu analogen Berechnungen bei arbeitspeichernden Reaktionen, wo der Ausnutzungsfaktor konstant ist.

stierenden Angaben über diese Reaktion, welche mit den bisherigen photochemischen Erfahrungen nicht im Einklang stehen, nachzuprüfen.

2. Es wurde ein Bestrahlungsgefäss konstruiert, in welches das ultraviolette Licht von unten durch eine Quarzplatte eintreten konnte, und indem es möglich war, die Länge der durchstrahlten Gasschicht beliebig zu verändern.

3. Es wurde eine Reihe von Einzelversuchen mit immer frischer Ozon-Sauerstoffmischung angestellt, welche zeigten, dass sich die Versuche unter denselben Versuchsbedingungen innerhalb mehrerer Monate bis auf ca. 30% reproduzieren lassen.

4. Die manometrisch gemessene Zersetzung des Ozons während der Bestrahlung setzte sich aus der eigentlichen Reaktion im Licht und der spontanen Ozonzersetzung im Dunkeln zusammen.

5. Die „Ordnung" der Dunkelreaktion war immer höher als 2 und stieg über 4. Da sie bei der Berechnung der eigentlichen Lichtreaktion nur die Rolle eines Korrektionsglieds spielt, wurde sie in ihrem komplizierten Verlauf reaktionskinetisch nicht weiter untersucht.

6. Die Ordnung der Lichtreaktion ergab sich bei den Einzelversuchen innerhalb der Grenzen der Reproduzierbarkeit als annähernd monomolekular.

7. Bei abnehmender Länge der durchstrahlten Gasschicht verkleinerte sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und betrug bei der kleinsten untersuchten Schichtdicke von 0·5 cm nur ca. 50% des Werts bei der längsten Schicht von 43 cm. Dies deutet darauf hin, dass die Absorption des ultravioletten Lichts schon in den untersten Schichten des Gasgemisches stark ist. Von 20 cm Schichtdicke an wird die Konstante unabhängig von der durchstrahlten Schicht.

8. Um Zufälligkeiten bei der Füllung, die den Verlauf katalytischer Lichtreaktionen stark beeinflussen können, auszuschalten, wurde eine Reihe von Versuchen mit einer Füllung und mehrern Bestrahlungsperioden ausgeführt, zwischen denen längere Verdunklungszeiten lagen. Dabei zeigte es sich, dass stets die für monomolekulare Reaktionen berechnete Geschwindigkeitskonstante mit sinkender Ozonkonzentration fiel. Dies zeigt, dass die Reaktion nach einer höhern Ordnung als der ersten verläuft. Die berechnete Reaktionsordnung liegt zwischen 1 und 2, und zwar ist sie bei langer durchstrahlter Schicht, also vollständiger Absorption sehr nahe gleich 1 und steigt bei 0·5 cm Schicht bis 1·4.

9. Die Ozonzersetzung im ultravioletten Licht ist demnach die erste photochemische Reaktion, die nach einer höhern Ord-

nung als 1 verläuft. Die „Intensitätsauffassung“ zur Berechnung photochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten, welche nur durch die Zusatzhypothese, dass alle Lichtreaktionen nach der ersten Ordnung verlaufen, mit den experimentellen Resultaten im Einklang stand, ist demnach in diesem Falle nicht anzuwenden.

10. Um die Versuchsresultate zu erklären, wurde im Anschluss an die früher aufgestellte „Reaktionskern“-Hypothese angenommen, dass primär bei der Absorption des ultravioletten Lichts durch Ozon in einer arbeitspeichernden photochemischen Reaktion ein heterogener Katalysator entsteht, der seinerseits sekundär die Zersetzung des Ozons beschleunigt. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit wird daher durch die stationäre Konzentration dieses Katalysators bestimmt, die im wesentlichen der absorbierten Lichtenergie proportional ist. Das Tempo der Katalyse an dem heterogenen Katalysator wird durch die Nachlieferung des Ozons durch Diffusion bestimmt. Bei der Durchführung dieser Anschauung wird auch die von Fräulein von Bahr beobachtete Beschleunigung der Reaktion durch Druckverminderung der Gasmischung und die von derselben Forscherin gefundene erste Ordnung der Reaktion bei schnellem Verlauf verständlich. Ausserdem lässt sich ein Anschluss an die frühern Versuche des Verfassers über die Ozonzersetzung im sichtbaren Licht bei Gegenwart von Chlor finden.

11. Als Nebenresultate wurden gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Lichtintensität wächst, und dass der Temperaturkoeffizient der Reaktion klein ist. Eine Induktionsperiode und Nachwirkungen im Dunkeln konnte nicht beobachtet werden.

12. Es wurde die Wärmemenge, die bei der Ozonzersetzung frei wird, mit der Strahlungsenergie verglichen, die während der Reaktion vom Ozon absorbiert wird, und festgestellt, dass die Reaktion sehr lichtempfindlich ist. Zum Vergleich wurden analoge Rechnungen mit ältern Versuchsresultaten bei der durch Chlor sensibilisierten Ozonzersetzung durchgeführt, welche ergaben, dass dieser Vorgang sehr viel unempfindlicher ist.

Zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung standen mir Mittel aus der Jagor-Stiftung zur Verfügung.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.
Februar 1912.

Das elektrische Potential des Jodcyans.

Von

Dr. Laura Kovách.

(Ausarbeitung des Budapester physikalisch-chemischen Instituts.)

(Eingegangen am 19. 3. 12.)

Da die Cyanhalogene mit dem Cyangas und noch mehr mit den Halogenen eine grosse Ähnlichkeit aufweisen, erschien es als eine interessante Aufgabe, sich mit dem Potentiale derselben zu beschäftigen. Deshalb stellte ich Untersuchungen an, deren Ziel die Bestimmung des elektrischen Potentials des JCy war, und die Bekanntmachung dieser Untersuchungen bildet den Stoff dieses Aufsatzes.

Als Elektrode verhält sich das JCy ähnlich den Halogenen, denn durch Aufnahme von zwei elektrischen Ladungen geht das neutrale Molekül in den Ionenzustand über:

$$JCy + 2(-F) = J' + Cy'.$$

In wässeriger Lösung ist das JCy nicht dissociiert, wenigstens nicht in messbarer Weise, und man kann in der Lösung weder das J', noch das Cy' mit $AgNO_3$ nachweisen. Im Falle von Umwandlungen zeigt das Jod den Charakter eines positiven, das Cyan aber den eines negativen Bestandteils; so bildet bei der Einwirkung auf Jodwasserstoffsäure:

$$HJ + JCy \rightleftarrows HCy + J_2$$

das positiv geladene H'-Ion mit dem negativen Cy'-Cyanwasserstoff und das negative J' des HJ mit dem positiven Jod des JCy das neutrale Molekül J_2. Eine ebensolche Wirkung übt das JCy auch auf eine Lösung von KJ aus:

$$KJ + JCy \rightleftarrows KCy + J_2,$$

oder:

$$J' + JCy \rightleftarrows Cy' + J_2,$$

bzw. es scheidet sich J_2 aus, und nebenbei bildet sich KCy.

Eine solche Lösung, welche neben JCy noch KJ und KCy (und die dem soeben erwähnten Gleichgewicht entsprechende Menge freies Jod) enthält, erschien daher zur Bestimmung des elektrischen Potentials des JCy geeignet; kennt man nämlich die Konzentrationen von JCy

J' und Cy', so ergibt sich das absolute Potential ε_0 aus dem gemessenen Potential π nach der Formel:

$$\pi = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \log \frac{JCy}{J' . Cy'}.$$

Fügt man zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Kaliumcyanid, welche auch Kaliumjodid enthält, Jodcyan hinzu, so tritt keine nachweisbare Jodausscheidung ein, zum Zeichen, dass das Gleichgewicht:

$$KJ + JCy \rightleftarrows KCy + J_2$$

bei nicht zu kleinen Cy'-Konzentrationen stark nach links verschoben ist. Geht man daher von bekannten Mengen KCy, KJ und JCy aus, so können die hierdurch gegebenen Konzentrationen in erster Annäherung als Gleichgewichtskonzentrationen betrachtet werden.

Die Konzentration des JCy wurde nach erfolgter Potentialmessung in einer Probe der Lösung auf jodometrischem Wege[1]) bestimmt. Die Konzentration des J' und Cy' entspricht der Konzentration des KJ und KCy, von welchen Substanzen ich genau abgewogene Mengen in Wasser zu bekanntem Volumen löste. In Anbetracht dessen, dass die Messungen in sehr verdünnten wässerigen Lösungen vorgenommen wurden, konnten diese Salze als vollkommen dissociiert betrachtet werden.

Die Messung des Potentials geschah nach der Kompensationsmethode von Poggendorff[2]). Als Normalelement diente ein Westonsches Kadmiumelement, als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer von Deprez d' Arsonval mit Fernrohrablesung. Die Messungsfehler betrugen bei konzentriertern Lösungen 0·0005 Volt, bei verdünntern 0·001—0·003 Volt.

Die zu messende Kette bestand aus zwei Teilen: aus der Normalkalomelelektrode und der zu messenden JCy-Elektrode. Die beiden Teile waren durch ein zwischengeschaltetes Gefäss mit KCl-Lösung verbunden.

Das Elektrodengefäss, ein ca. 180 ccm fassender Kolben mit am Boden eingeschmolzener glatter Platinelektrode von ca. 3 cm Durchmesser und trichterförmig erweitertem Halse, in welchem das zum Zwischengefäss führende Verbindungsrohr eingeschliffen war, wurde, um die Verflüchtigung von JCy zu hindern, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ganz gefüllt. Die ganze Kette war in einem Thermostat untergebracht und wurde ständig auf einer Temperatur von 25° gehalten.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 2, 154 (1892).

[2]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, S. 367.

Das so gemessene Potential gibt den Wert für die ganze Kette an, einschliesslich des Diffusionspotentials, welches zwischen dem norm. *KCl* und der zu messenden Lösung besteht.

Um dieses Diffusionspotential zu eliminieren, bediente ich mich der Methode von Niels Bjerrum[1]); das Potential wurde nach Zwischenschaltung von gesättigter und von halbgesättigter *KCl*-Lösung gemessen, und als gültiger Potentialwert der aus den Angaben der Messungen durch Extrapolation erhaltene Wert betrachtet. Durch Addition von 0·283 Volt[2]), dem auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Potential der Kalomelelektrode, ergab sich das auf die Wasserstoffelektrode bezogene Potential π der Jodcyanelektrode. Mit Hilfe desselben berechnete ich nach der oben erwähnten Formel den Wert des absoluten Potentials.

Ich stellte nach der angegebenen Methode mit verschiedene Konzentrationen aufweisenden *JCy*-, *KJ*- und *KCy*-Lösungen Versuche an; das Ergebnis derselben zeigt Tabelle 1. Die Konzentration des *KJ* und *KCy* war in allen Fällen gleich.

Tabelle 1.

KJ- und *KCy*-Konz. in Mol	*JCy*-Konz. in Mol	π der ganzen Kette bei Zwischenschaltung von halbges. *KCl*	π der ganzen Kette bei Zwischenschaltung von ges. *KCl*	Extrapolierter Wert	$\frac{RT}{2F} l \frac{JCy}{J' \cdot Cy'}$	π der *JCy*-Elektrode	ε_0
0·2	0·00906	— 0·02139	— 0·01708	— 0·01277	— 0·01861	0·27023	0·2888
0·1	0·00445	— 0·01050	— 0·00830	— 0·00610	— 0·01014	0·27690	0·2870
0·1	0·01910	0·02903	0·02849	0·02795	0·00811	0·31095	0·3028
0·05	0·00660	0·03869	0·03548	0·03227	0·01216	0·31527	0·3031
0·01	0·00175	0·05878	0·05773	0·05668	0·03586	0·33968	0·3038
0·01	0·01200	0·09623	0·09522	0·09421	0·05998	0·37721	0·3172
0·005	0·00500	0·09673	0·09522	0·09371	0·06639	0·37671	0·3103
0·001	0·00175	0·12201	0·12005	0·11809	0·09356	0·40109	0·3075
0·001	0·01070	0·13945	0·13705	0·13465	0·11624	0·41765	0·3014

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass der auf diese Weise gewonnene Wert des absoluten Potentials nicht konstant ist, sondern beträchtliche Schwankungen aufweist. Als Ursache dieser Schwankungen kann die Hydrolyse des *KCy* gelten; die Lösung enthält nämlich infolge derselben *KOH*, welches einen Teil des *JCy*, wie folgt, zersetzt:

$$KCy + HOH \rightleftarrows KOH + HCy,$$
$$JCy + 2\,KOH \rightleftarrows KCy + KJO + H_2O.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 428 (1905).

[2]) Foerster, Elektrochemie wäss. Lös. S. 115.

Und so ist es zu erklären, dass trotz des scheinbaren Fehlers chemischer Wechselwirkung die einzelnen Konzentrationswerte bei der Messung doch unbekannt waren; denn die analytisch bestimmten Konzentrationen entsprechen nicht der Konzentration der in der Lösung tatsächlich vorhandenen Substanzen.

Um die Hydrolyse des *KCy* zurückzudrängen wiederholte ich die Versuche mit der Abänderung, dass den Lösungen *HCy* im Überschuss zugesetzt wurde.

Hierbei bediente ich mich nicht des käuflichen *KCy*, weil selbst das reinste Präparat kleine Mengen von K_2CO_3 enthielt, sondern bereitete aus *K*-Amalgam mit ausgekochtem Wasser eine Lösung von *KOH* und fügte überschüssigen *HCy* hinzu.

Aber auch diese Versuche führten zu keinem befriedigenden Resultat; der Cyanwasserstoff zersetzt sich nämlich in Anwesenheit von Alkalicyanid sehr schnell unter Braunfärbung, weshalb sich auch ein schwankender Wert des Potentials ergibt. Aber trotz der schnellen Zersetzung, welche verkleinernd auf den Wert des Potentials einwirkt, konnte man leicht und sicher beobachten, dass mit steigender Konzentration des *HCy* auch der Wert des Potentials beständig zunimmt (Tabelle 2) und sich dem Werte nähert, den ich aus den spätern genauen Messungen gewann.

Tabelle 2.

KJ-Konzentration in Mol	*NaCy*-Konzentration in Mol	*JCy*-Konzentration in Mol	*HCy*-Konzentration in Mol	ε_0 aus der gef. εK berechnet
0·05	0·04873	0·00980	0·07772	0·3228
0·05	0·04873	0·00980	0·75077	0·3283
0·05	0·04873	0·00980	1·25760	0·3330
0·10	0·04801	0·00706	2·24190	0·3361

Da ich auf diesem Wege zu keinen befriedigenden Ergebnissen kam, versuchte ich, den richtigen Wert des Potentials auf andere Weise zu ermitteln.

Es schien für diesen Zweck empfehlenswert, vorerst die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$J' + JCy \rightleftarrows Cy' + J_2$$

zu bestimmen. Da das Gleichgewicht bei grössern *Cy'*-Konzentrationen, wie schon oben erwähnt, fast ganz auf der linken Seite der Gleichung liegt, wurden statt der Salze die Säuren selbst benutzt. Das Gleichgewicht der Reaktion:

$$HJ + JCy \rightleftarrows HCy + J_2$$

liegt sehr günstig und kann, da sämtliche Komponenten mit Ausnahme des *HJ* praktisch Nichtleiter sind, leicht durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden. Die Messungen wurden in einem mit vier eingeschmolzenen Elektroden und eingeschliffenem Thermometer versehenen Leitfähigkeitsgefäss ausgeführt, welchem behufs Analyse, ohne die Kapazität zu ändern, Flüssigkeit entnommen werden konnte. Die verwendete *HJ*-Lösung wurde durch Einleiten von synthetisch, aus Joddampf und gereinigtem Wasserstoff mittels Platinasbest dargestelltem *HJ*[1]) in Leitfähigkeitswasser bereitet und an dunklem Orte aufbewahrt. Das *JCy* war ein reines Kahlbaumsches Präparat.

Nachdem das Leitfähigkeitsgefäss mit der *HJ*-Lösung beschickt worden war, wurde dasselbe eine halbe Stunde im Thermostaten bei 25° sich selbst überlassen, während welcher Zeit der im Platinmohr der Elektroden okkludierte Sauerstoff eine geringe Menge Jod ausschied. Dann wurde ein Teil der Lösung entnommen, mit neutraler $Na_2S_2O_3$-Lösung das vorhandene freie Jod und dann mittels Lauge der *HJ*-Gehalt bestimmt. Dann wurde das Leitvermögen gemessen.

Nun wurde festes *JCy* zugesetzt. Nach Einstellung des Gleichgewichts erfolgte wieder die Messung des Leitvermögens und in einem dem Gefäss entnommenen Teil der Flüssigkeit die jodometrische Bestimmung des freien Jods und *JCy*.

Aus diesen Daten wurde die Konzentration der beim Gleichgewicht vorhandenen Substanzen in folgender Weise berechnet.

Die Anfangskonzentration der *HJ*-Lösung ergab sich mittels eines graphischen Verfahrens aus dem von Ostwald bestimmten äquivalenten Leitvermögen[2]) und der von mir ermittelten spezifischen Leitfähigkeit. Auf ebensolche Weise berechnete ich aus der nach Hinzufügung des *JCy* gemessenen spezifischen Leitfähigkeit die Endkonzentration des *HJ*, wobei die Leitfähigkeit der Trijodwasserstoffsäure jener der Jodwasserstoffsäure gleichgesetzt wurde. Der Unterschied dieser beiden Werte gibt die umgewandelte Menge des *HJ* an, und die Molekülzahl entspricht der Molekülzahl des gesamten J_2, welches aus dem *HJ* und *JCy* entstanden ist, sowie jener des entstandenen *HCy*.

Die nach Beendigung des Versuchs ausgeführte jodometrische Bestimmung ergab die Gesamtmenge des in der Lösung vorhandenen J_2 und *JCy*; von dieser wurde das in der *HJ*-Lösung ursprünglich in geringer Menge vorhandene freie Jod abgezogen. Die Differenz setzt sich zusammen einerseits aus dem Wert des J_2, welches durch die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 867 (1889).

[2]) Landolt-Börnstein Tabellen S. 231.

Reaktion entstanden war, anderseits aber aus der Menge desselben, welche dem nicht umgewandelten *JCy* entspricht; die Summe beider entspricht der Anfangsmolkonzentration des *JCy*.

Wird hiervon die umgewandelte Menge des *HJ* subtrahiert, so ergibt sich die Gleichgewichtskonzentration des *JCy*[1]).

Die Gleichgewichtsverhältnisse in der Lösung werden kompliziert durch den Umstand, dass die J'-Ionen mit dem freigewordenen J_2 zum Teil zu J_3'-Ionen zusammentreten:

$$J' + J_2 \rightleftarrows J_3';$$

die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion beträgt nach den Versuchen von Jakowkin[2]) bei 25°:

$$K_1 = \frac{J' . J_2}{J_3'} = 0{\cdot}00138.$$

Bezeichnet a die analytisch bestimmte Gesamtkonzentration von J', und J_3' (gleich der Gleichgewichtskonzentration des *HJ*), b jene des J_2 und J_3' (gleich dem umgewandelten *HJ*) und x die Gleichgewichtskonzentration von J_3', so ist demnach:

$$K_1 = \frac{(a-x)(b-x)}{x},$$

woraus:

$$x = \frac{a+b+K_1 - \sqrt{(a+b+K_1)^2 - 4ab}}{2}.$$

Die Konzentration des Cy' ergibt sich aus dem Dissociationsgleichgewicht des *HCy*:

$$K_2 = \frac{H' . Cy'}{HCy} \quad \text{zu} \quad Cy' = \frac{K_2 . HCy}{H'},$$

wo K_2 die Dissociationskonstante des *HCy* bedeutet. Für diese Grösse finden sich in der Literatur ziemlich abweichende Werte. In Abeggs

[1]) Bei der Berechnung der Molkonzentration des *JCy* wurde der jodometrisch gewonnene Wert mit einem Korrektionsfaktor multipliziert, weil der Wert der Konzentration der *HJ*-Lösung durch die Titrierung mit *NaOH* nicht genau so gross gefunden wurde als der, den ich aus dem Leitvermögen berechnete. Und da ich bei den Rechnungen die letztere Angabe benutzt habe, musste ich, um zu einheitlichen Werten zu gelangen, auch die Konzentration des *JCy* auf das Leitvermögen zurückführen, bzw. beziehen. Zu diesem Zwecke titrierte ich sowohl den *HJ*, wie das *JCy*, dieses nach der Zersetzung mit H_2SO_3, nach der Volhardschen Methode mit $AgNO_3$. Aus den je zwei Angaben, welche ich für die Konzentration des *HJ* (nach Volhard und mittels Leitfähigkeit) und *JCy* (nach Volhard und jodometrisch) erhielt, berechnete ich den Faktor, mit welchem der auf jodometrischem Wege erhaltene Wert der Konzentration des *JCy* zu multiplizieren ist. Der Wert des gesuchten Faktors war 1·0107.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 627 (1909).

Handbuch sind drei Werte angegeben; K_2 beträgt nach Walker und Cormack $1{\cdot}3.10^{-9}$, nach Morgan $2{\cdot}6.10^{-8}$ und nach van Laar $3{\cdot}1.10^{-8}$. Da unter diesen Werten keine sichere Auswahl getroffen werden kann, habe ich, um von dieser Unsicherheit unabhängig zu sein, die Konstante des Gleichgewichts:

$$JCy + H' + J' \rightleftarrows HCy + J_2,$$

$$K_3 = \frac{HCy \,.\, J_2}{JCy \,.\, H' \,.\, J'} \qquad (1)$$

berechnet. Aus dieser ergibt sich die gesuchte Konstante K des Gleichgewichts:

$$JCy + J' \rightleftarrows Cy' + J_2$$

durch Multiplikation mit der Dissociationskonstante K_2 des HCy, also:

$$K = K_3 \,.\, K_2.$$

Die Konzentration der H'-Ionen, deren Kenntnis zur Berechnung der Konzentration sowohl der Cy'-Ionen, als auch der Konstante K_3 erforderlich ist, ist durch die Gleichgewichtskonzentration des HJ gegeben.

Die aus der Gleichung $K_3 = \frac{HCy \,.\, J_2}{JCy \,.\, H' \,.\, J'}$ berechneten Werte der Gleichgewichtskonstante K_3 sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Wie daraus ersichtlich, kann der Wert des K_3, von den Versuchsfehlern abgesehen, als konstant betrachtet werden, und sein Mittelwert beträgt 1·38.

Tabelle 3.

HJ Anfangskonzentration in Mol	Darin ursprünglich vorhandenes J_2 in Mol	JCy Anfangskonzentration in Mol	Umgewandelte Menge des HJ in Mol	Freies J_2 Gleichgewichtskonzentration in Mol	$K_3 = \frac{HCy \,.\, J_2}{JCy \,.\, H' \,.\, J'}$	$\varepsilon_0 - \frac{RT}{2F} l K_3$
0·10462	0·00005	0·04869	0·03498	0·00130	1·42	0·6093
0·05202	0·00010	0·00889	0·00789	0·00029	1·50	0·6099
0·05202	0·00010	0·02779	0·01481	0·00084	1·17	0·6067
0·05202	0·00010	0·05064	0·01781	0·00130	1·22	0·6073
0·09429	0·00067	0·02699	0·02356	0·00070	1·50	0·6099
0·09429	0·00067	0·04452	0·03062	0·00124	1·36	0·6087
0·09429	0·00067	0·06414	0·03480	0·00180	1·48	0·6097
0·06610	0·00010	0·01405	0·01243	0·00040	1·45	0·6095
				Mittel	1·38	0·6088

Bei den folgenden Versuchen arbeitete ich mit ähnlich konzentrierten Lösungen wie bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante, aber nun mass ich ausser dem Leitvermögen und den Konzentrationen auch das Potential. Aus den so gewonnenen Angaben berechnete ich

wegen der Unsicherheit, mit welcher die Dissociationskonstante K_2 des HCy behaftet ist, nicht das durch die Formel:

$$\pi = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{JCy}{Cy' . J'}$$

definierte Potential ε_0, sondern die nach Substitution von:

$$Cy' = K_2 . \frac{HCy}{H'}$$

durch die Gleichung:

$$\pi = \varepsilon_0 - \frac{RT}{2F} \log K_2 + \frac{RT}{2F} \log \frac{JCy . H'}{HCy . J'} \qquad (2)$$

definierte Grösse $\varepsilon_0 - \frac{RT}{2F} l K_2$, aus welcher das Potential der Jodcyanelektrode ε_0 bei Annahme eines definitiven Werts für die Dissociationskonstante K_2 des HCy jederzeit leicht berechnet werden kann.

Das Ergebnis ist aus Tabelle 4 ersichtlich. Wie man erkennen kann, sind die Werte übereinstimmend; berechnet man aus dem Mittelwert die Grösse ε_0 bei Annahme der zwei extremen Werte von $K_2 = 1{\cdot}3 . 10^{-9}$ und $K_2 = 3{\cdot}1 . 10^{-8}$, so ergibt sich $\varepsilon_0 = 0{\cdot}3523$ Volt und $\varepsilon_0 = 0{\cdot}3921$ Volt. Die so gefundenen Werte sind grösser als jene, welche sich aus den ersten Versuchen (Tabelle 1 und 2) ergaben; dies ist auch ein Beweis dessen, dass damals eine durch Hydrolyse verursachte Fehlerquelle mitgespielt hat.

Tabelle 4.

HJ Anfangskonzentration in Mol	Darin ursprünglich vorhandenes J_2 in Mol	*JCy* Anfangskonzentration in Mol	Umgewandelte Menge des *HJ* in Mol	Freies J_2 Gleichgewichtskonzentration in Mol	π der ganzen Kette bei Zwischenschaltung von halbges. *KCl*
0·11008	0·00004	0·03601	0·03114	0·00083	0·3097
0·05321	0·00002	0·01366	0·01081	0·00045	0·3145
0·05321	0·00002	0·02404	0·01444	0·00076	0·3245
0·01143	0·00001	0·01157	0·00229	0·00037	0·3490

Ich habe mich mit diesen wenigen Versuchen begnügt, weil die gefundenen Gleichgewichtskonstanten mit den schon früher ermittelten Werten (Tabelle 3) übereinstimmen, und man annehmen konnte, dass auch die entsprechenden Potentialwerte übereinstimmen werden.

Der grössern Sicherheit halber berechnete ich aber den Wert des Potentials auch noch auf andere Weise.

Das in der obengenannten Lösung:

$$HJ + JCy \rightleftarrows HCy + J_2$$

gemessene Potential kann bei eingetretenem Gleichgewicht auf zweierlei Weise gedeutet werden, als JCy-Potential oder als J_2-Potential.

Im ersten Fall ist nach Gleichung (2):

$$\pi = \varepsilon_0 - \frac{RT}{2F}\log K_2 + \frac{RT}{2F}\log\frac{JCy\,.\,H'}{HCy\,.\,J'},$$

als Potential einer Jodelektrode aufgefasst hingegen:

$$\pi = \varepsilon_0' + \frac{RT}{2F}\log\frac{J_2}{(J')^2};$$

hieraus folgt:

$$\varepsilon_0 - \frac{RT}{2F}\log K_2 = \varepsilon_0' + \frac{RT}{2F}\log\frac{J_2\,.\,HCy}{JCy\,.\,H'\,.\,J'},$$

oder nach Gleichung (1):

$$\varepsilon_0 - \frac{RT}{2F}\log K_2 = \varepsilon_0' + \frac{RT}{2F}\log K_3. \qquad (3)$$

Das Jodcyanpotential, bzw. die Grösse $\varepsilon_0 - \frac{RT}{2F} l K_2$ ist demnach aus dem Jodpotential und der bekannten Gleichgewichtskonstante K_3 berechenbar. In der letzten Kolumne von Tabelle 4 ist das nach Gleichung (3) aus dem gefundenen Jodcyanpotential berechnete Jodpotential angeführt. Dasselbe erweist sich als gut konstant und be-

Tabelle 4 (Fortsetzung).

π der ganzen Kette bei Zwischenschaltung von ges. KCl	Extrapolierter Wert	$K_3 = \frac{HCy\,.\,J_2}{JCy\,.\,H'\,.\,J'}$	$\varepsilon_0 - \frac{RT}{2F} l K_2$	Jodpotential ε_0' aus dem Jodcyanpotential berechnet
0·3091	0·3085	1·49	0·6087	0·6036
0·3140	0·3135	1·32	0·6097	0·6063
0·3240	0·3235	1·23	0·6066	0·6035
0·3483	0·3476	1·39	0·6099	0·6059
	Mittel	1·36	0·6087	0·6048

trägt im Mittel 0·6048 Volt. Dieser Wert weicht von dem von Maitland[1]) für verdünnte Lösungen gefundenen um 0·0197 Volt ab. Die Ursache der geringen Differenz der zwei Werte könnte sein, dass das JCy mit dem Cy'-Ion ein doppeltes Ion bildet, das JCy_2'-Ion, ähnlich zu dem J_3'-Ion; aber das ist noch nicht mit chemischen Untersuchungen

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 263 (1906).

bewiesen. Mit dem so gefundenen Wert für das Jodpotential habe ich nach Gleichung (3) die Grösse $\varepsilon_0 - \frac{RT}{2F} l K_2$ auch für die in der Tabelle 3 mitgeteilten Versuche berechnet; das Mittel dieser Werte beträgt 0·6088 Volt und stimmt mit dem Mittel der in Tabelle 4 erhaltenen direkt gemessenen Werte 0·6087 Volt genügend überein.

Als Gesamtresultat der mitgeteilten Versuche ergibt sich also, dass bei 25° die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$JCy + H' + J' \rightleftarrows HCy + J_2,$$

$$K_3 = \frac{HCy \,.\, J_2}{JCy \,.\, H' \,.\, J'} = 1{\cdot}37,$$

jene der Reaktion:

$$JCy + J' \rightleftarrows J_2 + Cy',$$

$$K = \frac{J_2 \,.\, Cy'}{JCy \,.\, J'} = 1{\cdot}37 \,.\, K_2$$

beträgt, wo $K_2 = \frac{H' \,.\, Cy'}{HCy}$ die Dissociationskonstante des HCy bedeutet.

Das durch die Gleichung:

$$\pi = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{JCy}{J' \,.\, Cy'}$$

definierte Potential ε_0 der Jodcyanelektrode ergibt sich bei 25° zu:

$$\varepsilon_0 = 0{\cdot}6087 - \frac{RT}{2F} \log K_2,$$

wo K_2, wie oben, die Dissociationskonstante des HCy ist. Das Potential der Jodelektrode beträgt bei derselben Temperatur 0·6048 Volt.

Über in Angriff genommene Versuche mit den übrigen Cyanhalogenen werde ich bei einer spätern Gelegenheit berichten.

Neue Formeln zur Berechnung des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes.

Von

P. H. Hofbauer.

(Eingegangen am 29. 3. 12.)

Es mögen im folgenden einige Formeln entwickelt werden, welche zur Berechnung des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes dienen könnten, und die, in dieser Gestalt wohl neu, einiges Interesse erwecken dürften.

Wir gehen vom Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei dem normalen Siedepunkt aus; letztern nehmen wir zu 373° absoluter Temperatur und den entsprechenden Sättigungsdruck des Dampfes zu 760·00 mm *Hg*.

Zu berechnen sei zunächst der Sättigungsdruck bei Temperaturen, die unterhalb des Siedepunktes liegen. Wir bezeichnen die Temperatur, immer vom absoluten Nullpunkt aus gezählt, mit ϑ, den dazu gehörigen Druck mit p. Es lässt sich nun eine experimentelle Formel geben, welche p mit guter Annäherung an die durch Messung gefundenen Werte zu berechnen gestattet.

Es ist nämlich:

$$\frac{760}{p} = a^{\left(\frac{1}{\vartheta}-\frac{1}{373}\right)\left(\frac{1}{\vartheta}\cdot\frac{1}{373}\right)^n};$$

a und n sind gewisse Konstanten, deren Wert weiter unten angegeben wird.

Logarithmieren wir beide Seiten obiger Gleichung, so ergibt sich:

$$\log\frac{760}{p} = \left(\frac{1}{\vartheta}-\frac{1}{373}\right)\left(\frac{1}{\vartheta}\cdot\frac{1}{373}\right)^n . \log a;$$

bei nochmaliger Anwendung der Logarithmen erhalten wir.

$$\log\log\frac{760}{p} = \log\left(\frac{1}{\vartheta}-\frac{1}{373}\right) + n\left(\log\frac{1}{\vartheta}+\log\frac{1}{373}\right) + \log\log a.$$

Setzen wir $\log\log a = b$, so können wir schreiben:

$$\log\log\frac{760}{p} = b + \log\left(\frac{1}{\vartheta}-\frac{1}{373}\right) - n(\log\vartheta + \log 373).$$

Nun ist ferner:

$$\log\left(\frac{1}{\vartheta}-\frac{1}{373}\right)=\log\frac{373-\vartheta}{373\,\vartheta}=\log(373-\vartheta)-(\log 373+\log\vartheta).$$

Substituieren wir letztern Ausdruck oben, so erhalten wir:

$$\log\log\frac{760}{p}=b+\log(373-\vartheta)-(\log 373+\log\vartheta)$$
$$-n(\log 373+\log\vartheta),$$

und schliesslich:

$$\log\log\frac{760}{p}=b+\log(373-\vartheta)-(1+n)(\log 373+\log\vartheta).$$

Für die Praxis kann man $b=\log\log a=4{\cdot}08000$ und $n=\frac{1}{6{\cdot}9}$ setzen.

Um im folgenden den neuen Formeln eine präzisere Form zu geben, werden wir uns der Abkürzung bedienen, dass wir statt log log (logarithmus logarithmi) einfach bil (Abkürzung für bilogarithmus) schreiben.

Die Formel würde sonach lauten:

$$\mathrm{bil}\frac{760}{p}=4{\cdot}08000+\log(373-\vartheta)-\left(1+\frac{1}{6{\cdot}9}\right)(\log 373+\log\vartheta).$$

Um die Brauchbarkeit dieser neuen Formel zu zeigen, geben wir in folgender Übersicht die nach dieser Formel berechneten Werte neben jenen, die vor einiger Zeit in den Annalen der Physik veröffentlicht wurden von Holborn und Henning[1]) und neben denen von Regnault.

Temperatur	Absolute Temperatur	*Holborn* u. *Henning* in mm	*Regnault* in mm	Nach unserer Formel in mm
100°	373°	760·0	760·000	760·00
90	363	525·8	525·392	525·54
80	353	355·1	354·643	354·82
70	343	233·53	233·093	233·33
60	333	149·19	148·791	149·10
50	323	92·30	91·982	92·27
40	313	55·13	54·906	55·18
30	303	31·71	31·548	31·74
20	293	17·51	17·391	17·50
10	283	9·205	9·165	9·193
0	273	4·579	4·600	4·579
−10	263	2·160	1·963	2·149

[1]) Ann. d. Phys. [4] **26**, 882, Tabelle 15 (1908).

Die oben gegebene Formel kann für die Praxis des Rechnens noch verkürzt werden, indem man das Glied:

$(1+n)(\log 373 + \log \vartheta)$ zerlegt in: $(1+n)\log 373 + (1+n)\log \vartheta$,

und also schreibt:

$$\text{bil}\frac{760}{p} = [b-(1+n)\log 373] + \log(373-\vartheta) - (1+n)\log\vartheta.$$

Der in eckige Klammern eingeschlossene Ausdruck ist konstant und kann $= 1{\cdot}13558$ gesetzt werden, so dass die Formel lautet:

$$\text{bil}\frac{760}{p} = 1{\cdot}13558 + \log(373-\vartheta) - \left(1+\frac{1}{6{\cdot}9}\right)\log\vartheta.$$

Auch für den Sättigungsdruck des aus Eis sich bildenden Wasserdampfes liess sich eine analoge Formel finden. Nehmen wir den in der Tabelle für 0° (= 273 abs.) angegebenen Wert 4·579 mm zum Ausgangspunkte, und bezeichnet ϑ' die absolute Temperatur des Eises, p' den dazu gehörigen Sättigungsdruck des Dampfes, so entspricht die folgende experimentelle Formel sehr gut den Messungen von Scheel und Heuse[1]):

$$\text{bil}\frac{4{\cdot}579}{p'} = 3{\cdot}656\,55 + \log(273-\vartheta') - \left(1+\frac{1}{3{\cdot}6{\cdot}9}\right)(\log 273 + \log\vartheta'),$$

oder:

$$\text{bil}\frac{4{\cdot}579}{p'} = 1{\cdot}10270 + \log(273-\vartheta') - \left(1+\frac{1}{20{\cdot}7}\right)\log\vartheta'.$$

Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte möge folgende Tabelle dartun:

Temperatur	Absolute Temperatur	*Scheel* u. *Heuse* in mm	Nach unserer Formel in mm
0°	273°	4·579	4·579
−10	263	1·963	1·963
20	253	0·784	0·784
30	243	0·288	0·289
40	233	0·096	0·098
50	223	0·030	0·030
60	213	0·007	0·008

Wir wenden uns nun zur Berechnung des Sättigungsdruckes für Temperaturen, die oberhalb des Siedepunktes liegen. Wir bezeichnen sie mit Θ, den entsprechenden Druck mit P.

Zunächst sei bemerkt, dass für nicht zu hohe Temperaturen die

[1]) Ann. d. Phys. [4] **29**, Tabelle auf S. 736 (1909).

frühere Formel mit sinngemässer Änderung ohne weiteres ganz passende Werte ergibt.

Die Formel wenden wir jetzt in folgender Gestalt an:

$$\text{bil}\frac{P}{760} = 4{\cdot}08000 + \log(\Theta - 373) - \left(1 + \frac{1}{6{\cdot}9}\right)(\log\Theta + \log 373),$$

vereinfacht:

$$\text{bil}\frac{P}{760} = 1{\cdot}13558 + \log(\Theta - 373) - \left(1 + \frac{1}{6{\cdot}9}\right)\log\Theta.$$

Eine Tabelle möge die Brauchbarkeit dieser Formel veranschaulichen. Wir beziehen uns wieder auf die Messungen von Holborn und Henning und fügen auch die Angaben Regnaults hinzu.

Bis 180° etwa ist die Übereinstimmung unserer Werte mit denen von Holborn und Henning eine ganz befriedigende, darüber hinaus wird die Abweichung rasch bedeutender.

Temperatur	Absolute Temperatur	*Holborn* u. *Henning* in mm	*Regnault* in mm	Nach unserer Formel in mm
100°	373°	760·0	760·000	760·0
110	383	1074·5	1075·370	1075·2
120	393	1488·9	1491·280	1490·7
130	403	2025·6	2030·28	2028·6
140	413	2709·5	2717·63	2707·7
150	423	3568·7	3581·23	3573·9
160	433	4633	4651·62	4637·5
170	443	5937	5961·66	5937·1
180	453	7514	7546·39	7505·5
190	463	9404	9442·70	9370·0
200	473	11674	11688·96	11589

Innerhalb gewisser Grenzen kann man mit guter Annäherung an die Beobachtungen die allgemeine Formel aufstellen:

$$\text{bil}\frac{P}{p} = 4{\cdot}08000 + \log(\Theta - \vartheta) - \left(1 + \frac{1}{6{\cdot}9}\right)(\log\Theta + \log\vartheta).$$

Θ und ϑ bezeichnen hier zwei beliebige Temperaturen (vom absoluten Nullpunkt), wo $\Theta > \vartheta$ ist, P und p die entsprechenden Sättigungsdrucke des Wasserdampfes.

Diese Formel wäre nur eine praktische Umformung der eigentlichen Gleichung:

$$\frac{P}{p} = b^{\left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\Theta}\right)\left(\frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{1}{\Theta}\right)^n},$$

wo $\text{bil}\, b = 4{\cdot}08000$ und $n = \frac{1}{6{\cdot}9}$ ist.

Es lässt sich nun noch eine neue Gestalt der Formel auf S. 118 finden. Wir können nämlich auch schreiben:

$$\text{bil}\frac{760}{p} = 3{\cdot}33458 + \log(373 - \vartheta) - (\log 373 + \log\vartheta) + \frac{1}{6{\cdot}9}(\log 373 - \log\vartheta);$$

die Formel gilt vom Siedepunkt abwärts; vom Siedepunkt aufwärts muss sie entsprechend geändert werden und lautet:

$$\text{bil}\frac{P}{760} = 3{\cdot}33458 + \log(\Theta - 373) - (\log\Theta + \log 373) - \frac{1}{6{\cdot}9}(\log\Theta - \log 373);$$

vereinfacht lauten die beiden Formeln:

$$\text{bil}\frac{760}{p} = 0{\cdot}76287 + \log(373 - \vartheta) - \log\vartheta + \frac{1}{6{\cdot}9}(\log 373 - \log\vartheta)$$

und:

$$\text{bil}\frac{P}{760} = 0{\cdot}76287 + \log(\Theta - 373) - \log\Theta - \frac{1}{6{\cdot}9}(\log\Theta - \log 373).$$

Da das letzte Glied dieser Gleichung für gewöhnlich sehr klein ist, so kann man es zunächst vernachlässigen; man hat dann eine Näherungsformel, die den Vorteil bietet, dass sie leicht reversibel ist: näherungsweise ist also dann:

$$\text{bil}\frac{760}{p} = 0{\cdot}76287 + \log\left(\frac{373}{\vartheta} - 1\right),$$

bzw.

$$\text{bil}\frac{P}{760} = 0{\cdot}76287 + \log\left(1 - \frac{373}{\Theta}\right).$$

Es wäre z. B. gefragt: bei wieviel Grad ist $p = 380$ mm $\left(\text{also} = \frac{760}{2}\text{ mm}\right)$? Antwort:

$$\text{bil}\frac{760}{380} = \text{bil}\,2 = 0{\cdot}47681 - 1 = 0{\cdot}76287 + \log\left(\frac{373}{x} - 1\right).$$

Eine einfache Rechnung ergibt für x 354·58 (abs.).

Dies ist bereits ein guter Näherungswert. Durch Anwendung der genauern Formel erhält man für 354° (abs.) als Sättigungsdruck 369·45 mm und für 355° 384·58 mm, somit durch einfache Interpolation für 354·70° (abs.) als entsprechenden Druck 380 mm; unsere Formel ergibt für 354·70° (abs.) in der Tat 379·98 mm.

Ein zweites Beispiel. Wann ist der Druck = 4.760 mm? Die

Näherungsformel ergibt 143·27°, eine genaue Rechnung nach unserer Formel 144·06°.

Wie schon oben bemerkt wurde, weichen die nach unserer Formel berechneten Werte für hohe Temperaturen von den beobachteten ziemlich ab; indes können wir an unserer Formel eine kleine Korrektion anbringen, wodurch dieselbe mit den Messungen gut harmonierende Resultate ergibt.

Nennen wir den Quotienten $\frac{P}{760}$ im folgenden q, so können wir der neuen Formel folgende Gestalt geben:

$$\text{bil}\, q = b + cq + \log(\Theta - 373) - (1+n)(\log\Theta + \log 373).$$

b und n haben denselben Wert wie früher, nämlich $b = 4{\cdot}08000$ und $n = \frac{1}{6{\cdot}9}$, die neue Konstante c setzen wir $= 0{\cdot}000064$.

Durch Anwendung der Näherungsmethode lassen sich die Werte nach dieser Formel ebenfalls ziemlich rasch berechnen. — Hier eine Übersicht mit Bezugnahme auf Messungen von Holborn und Baumann[1]).

Temperatur	Absolute Temperatur	*Holborn* u. *Baum.* in kg/qcm	Nach unserer Formel in kg/qcm
200°	473°	15·836	15·854
210	483	19·429	19·429
220	493	23·623	23·650
230	503	28·483	28·415
240	513	34·076	33·962
250	523	40·476	40·294
260	533	47·758	47·489
270	543	55·995	55·641
280	553	65·274	64·806
290	563	75·705	75·105
300	573	87·41	86·630
310	583	100·42	99·502
320	593	114·86	113·88
330	603	130·89	129·90
340	613	148·60	147·74
350	623	168·12	167·62
360	633	189·63	189·82
370	643	213·73	214·57

Lassen wir die Korrektur mit Zuhilfenahme des Glieds cq auch für die Temperaturen von 100—200° gelten, so erfahren natürlich die in der Tabelle auf S. 120 gegebenen Werte eine unbedeutende Vergrösserung; die folgende kleine Tabelle möge dies wenigstens für die höhern Grade zeigen:

[1]) Ann. d. Phys. [4] **31**, 968 (1910).

Temperatur	Absolute Temperatur	*Holborn* u. *Henning*	*Regnault*	Nach unserer Formel
170°	443°	5937	5961·66	5956
180	453	7514	7546·39	7530
190	463	9404	9442·70	9415

Ist der Druck gegeben und die entsprechende Temperatur zu suchen, so kann man die Korrektion sofort anbringen und dann die Temperatur berechnen.

Hier wollen wir noch eine neue Formel vorlegen, die sich aus den frühern ableiten lässt und ebenfalls gute Werte liefert. Für zwei beliebige Temperaturen Θ und ϑ lautet sie allgemein:

$$\frac{P}{p} = r^{\left(\frac{1}{\vartheta^m} - \frac{1}{\Theta^m}\right)};$$

oder für die Praxis:

$$\text{bil}\frac{P}{p} = d + \log\left(\frac{1}{\vartheta^m} - \frac{1}{\Theta^m}\right);$$

$d = \text{bil}\, r$ und kann $= 3{\cdot}968\,60$ gesetzt werden, $m = 1 + \frac{2}{6{\cdot}9}$, das ist sehr nahe $= 1{\cdot}29$.

Für Temperaturen oberhalb des Siedepunktes kommt die gleiche Korrektion wie früher in Anwendung, und man hat dann:

$$\text{bil}\frac{P}{760} = 3{\cdot}968\,60 + 0{\cdot}000\,064\,q + \log\left(\frac{1}{373^{1{\cdot}29}} - \frac{1}{\Theta^{1{\cdot}29}}\right),$$

für Temperaturen von 0—100° hat man:

$$\text{bil}\frac{760}{p} = 3{\cdot}968\,60 + \log\left(\frac{1}{\vartheta^{1{\cdot}29}} - \frac{1}{373^{1{\cdot}29}}\right).$$

Da der Ausdruck $\frac{1}{373^{1{\cdot}29}}$ bekannt ist, so sind diese Formeln ohne weiteres umkehrbar, man kann also, wenn p gegeben ist, sofort auch ϑ, bzw. Θ, berechnen.

Es sei z. B. die zum Drucke 10.760 mm gehörige Temperatur zu berechnen. Dann ist:

$$\text{bil}\,10 = 0 = 3{\cdot}968\,60 + 0{\cdot}000\,64 + \log\left(\frac{1}{373^{1{\cdot}29}} - \frac{1}{x^{1{\cdot}29}}\right),$$

daraus ergibt sich:

$$x = 453{\cdot}58 \text{ abs.} = 180{\cdot}58°;$$

nach den Messungen von Holborn und Henning wäre die entsprechende Temperatur $= 180{\cdot}50°$; also eine ganz geringfügige Differenz von 0·08°. Ebenso erhält man für den Druck von 200.760 mm eine Temperatur von 637·57 abs. $= 364{\cdot}57°$.

Anmerkung. Die auf S. 120 gegebene allgemeine Formel für Wasserdämpfe kann auch für die Dampftensionen mehrerer anderer Stoffe gebraucht werden, man hat bloss die erste Konstante entsprechend zu ändern. Wir geben hier eine Zusammenstellung der betreffenden Konstanten.

Wasser	4·08000	Äthyläther	3·88600
Schwefelwasserstoff	3·69200	Methylalkohol	4·02030
Ammoniak	3·81100	Äthylalkohol	4·06500
Benzol	3·96500	Propylalkohol	4·10000
Kohlendioxyd	3·69000	Quecksilber	4·29220

Behufs Berechnung der Dampftensionen geht man auch hier am einfachsten vom Siedepunkte des betreffenden Stoffes aus. Wenigstens innerhalb gewisser Grenzen stimmen die aus der Rechnung sich ergebenden Werte mit den durch Beobachtung gefundenen gut überein.

Elektroden dritter Art.

(Berichtigung.)

Von

J. F. Spencer[1]).

(Eingegangen am 26. 2. 12.)

Der Autor ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Potentialwerte für Thallium[2]) mit der Verdünnung in der falschen Richtung variieren in dem Sinne, dass der Ausdruck $E_{Tl \rightarrow Tl^{\cdot}}$ mit der Verdünnung positiver wird. Bei der Prüfung der Ergebnisse erwies sich als Ursache hiervon ein Irrtum in der Zuordnung der Vorzeichen für die verschiedenen Werte. Deshalb sind die Resultate neu berechnet worden und hier angegeben. Ein weiterer Fehler war in den Ergebnissen enthalten, der ebenfalls mit dem Vorzeichen zusammenhängt, welches dem Potential, das auftritt, wenn ein Metall in den Ionenzustand übergeht, erteilt werden soll. Früher war es üblich, den Übergang eines Metalls in seine Ionen als positiv zu bezeichnen, nämlich $Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} = + 0{\cdot}76$, während jetzt dieser Vorgang in Übereinstimmung mit den Vorschlägen der deutschen Bunsengesellschaft als $Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} = - 0{\cdot}76$ bezeichnet wird.

Nach der erstern Methode die Resultate wiederzugeben, würde der Ausdruck für die Elektrode[3]), den diese Notiz berichtigen soll, lauten:

$$E = \frac{RT}{F} \log \frac{K_1}{Hg^{\cdot}},$$

während nach dem letztern und derzeitigen System der Nernstsche Ausdruck geschrieben werden würde:

$$E = -\frac{RT}{F} \log \frac{K_1}{Hg^{\cdot}}.$$

Die gemessenen Ketten waren nach dem Schema aufgebaut:

$$Hg \,.\, HgJ \,.\, TlJ \,.\, Tl^{\cdot} \; - {}^1/_{10}\,\text{N. E.}$$

In diesen Ketten haben wir, da sowohl das Merkurojodid wie das Thallojodid gesättigt sind, die Beziehungen:

$$Hg^{\cdot} \,.\, J^{\prime} = K_2 \quad \text{und:} \quad Tl^{\cdot} \,.\, J^{\prime} = K_3,$$

und da die Konzentration des Jodions in beiden gleich sein muss:

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 360 (1911).

[3]) Loc. cit.

$$\frac{Hg^{\cdot}}{Tl^{\cdot}} = \frac{K_2}{K_3}$$

und

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{K_3}{K_2} K_1}{Tl^{\cdot}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K_4}{Tl^{\cdot}}.$$

Hieraus folgt der Ausdruck:

$$E = EP + \frac{RT}{F} \ln Tl^{\cdot}$$

anstatt des in der oben erwähnten Abhandlung benutzten Ausdrucks.

Die obige Gleichung wird durch einen Faktor „i" modifiziert, der die Konzentration der Thalloionen darstellt, welche von dem Depolarisator herrühren, und wird:

$$E = EP + \frac{RT}{nF} \ln (Tl^{\cdot} + i)$$

$$E = EP + \frac{RT}{nF} \ln (c + 0{\cdot}00487).$$

Der Wert von i ist aus der E. K. einer gesättigten Lösung von Thallonitrat, wo offenbar die von Thallojodid herrührenden Ionen die Gesamtkonzentration nicht beeinflussen konnten, berechnet worden.

Es wurde hier für zweckmässig erachtet, alle Werte auf der Grundlage $H \rightarrow H^{\cdot} = 0$, d. h. $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode $= +0{\cdot}337$ zu berechnen.

Die neuberechneten Werte sind in den folgenden Tabellen 1, 2, 3 und 4 angegeben und erklären sich von selbst.

Tabelle 1.

Thallonitrat.

1 Konzentration $TlNO_3$	2 E.K. gegen $^1/_{10}$ N. E.	3 Einzel-E. K.	4 Äquivalente Leitfähigkeit	5 Dissociationsgrad	6 E	7 E korrigiert
0·433	0·0485	0·3855	101·8	0·692	0·4166	0·4166
0·200	0·0340	0·3710	109·65	0·746	0·4201	0·4193
0·100	0·0220	0·3590	116·36	0·792	0·4245	0·4227
0·050	0·0065	0·3435	121·91	0·828	0·4258	0·4229
0·020	− 0·0154	0·3216	124·12	0·844	0·4270	0·4205
0·010	− 0·0248	0·3122	136·14	0·930	0·4330	0·4221
0·005	− 0·0398	0·2972	139·37	0·948	0·4368	0·4172
0·002	− 0·0468	0·2902	142·0	0·967	0·4516	0·4191
0·001	− 0·0515	0·2855	143·4	0·976	0·4646	0·4185
0·0005	− 0·0542	0·2828	144·45	0·982	0·4794	0·4179
0·0002	− 0·0565	0·2805	145·24	0·988	0·5009	0·4170
					Mittel	0·4194

Tabelle 2.

Thallocarbonat.

1 Konzentration Tl_2CO_3	2 E. K. gegen $^1/_{10}$ N. E.	3 Einzel-E. K.	4 Äquivalente Leitfähigkeit	5 Dissociations-grad	6 E korrigiert
0·05 N	— 0·0060	0·3310	85	0·54	0·4200
0·033 N	— 0·0128	0·3242	92·5	0·59	0·4202
0·025 N	— 0·0182	0·3188	97	0·61	0·4197
0·0133 N	— 0·0278	0·3092	110	0·70	0·4191
0·0100 N	— 0·0321	0·6049	115	0·73	0·4188
				Mittel	0·4195

Tabelle 3.

Thallochlorid.

1 Konzentration $TlCl$	2 E. K. gegen $^1/_{10}$ N. E.	3 Einzel-E. K.	4 Dissociations-grad	5 E korrigiert
0·01	— 0·0275	0·3095	0·935	0·4193
0·005	— 0·0380	0·2990	0·940	0·4191
0·004	— 0·0411	0·2959	0·950	0·4186
0·0022	— 0·0470	0·2900	0·970	0·4186
			Mittel	0·4189

Tabelle 4.

Thallosulfat.

1 Konzentration Tl_2SO_4	2 E. K. gegen $^1/_{10}$ N. E.	3 Einzel-E. K.	4 Äquivalente Leitfähigkeit	5 Dissociations-grad	6 E korrigiert
0·0625 N	0·0035	0·3405	101·3	0·65	0·4203
0·0312 N	— 0·0034	0·3336	113·1	0·732	0·4222
0·0156 N	— 0·0226	0·3144	122·9	0·79	0·4194
0·0078 N	— 0·0340	0·3030	131·2	0·849	0·4184
0·0039 N	— 0·0425	0·2945	138·3	0·888	0·4182
				Mittel	0·4197

Das Mittel aus den vier Reihen von Bestimmungen ergibt 0·4194 als den Wert E. P. für die Elektrode; folglich kann die Konzentration von Thalliumionen durch den Ausdruck:

$$E = 0{\cdot}4194 + 0{\cdot}0595 \log (c + 0{\cdot}00487)$$

erhalten werden aus den experimentellen Messungen von Elektroden, die folgendermassen aufgebaut sind:

$$Hg\,.\,HgJ\,.\,TlJ\,.\,Tl' \mid {}^1/_{10}\text{-norm. Kalomelelektrode.}$$

Bedford College, University of London.
24. Februar 1912.

Bücherschau.

A Study of the Absorption Spectra of Solutions of certain salts of Potassium Cobalt, Nickel, Copper, Chromium, Erbium, Praseodymium, Neodymium and Uranium as affected by chemical agents and by Temperature by Harry C. Jones and W. W. Strong. IX + 159 S. nebst 90 Tafeln. Washington D. C. Published by the Carnegie Institution of Washington 1910.

Diese Arbeiten schliessen sich den frühern Untersuchungen von Jones und seinen Mitarbeitern über die Absorptionsspektra farbiger Lösungen an und bringen eine grosse Anzahl neuer und zum Teil sehr beachtenswerter Tatsachen. Vor allen Dingen ist hier der Einfluss des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum in den verschiedenfarbigen Salzen untersucht worden und hat sich als ausserordentlich stark erwiesen. Es treten charakteristische Absorptionsbanden durch den Einfluss der Lösungsmittel in diesen Spektren auf, und wenn man Gemenge zweier Lösungsmittel anwendet, so erscheinen die jedem einzelnen angehörigen Banden für sich in einem Intensitätsverhältnis, das von dem Mengenverhältnis und wahrscheinlich auch noch von der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Lösungsmittel abhängig ist.

Der Verfasser benutzte diese Tatsachen, um seine Auffassung, dass die Ionen oder auch die unzersetzten Salze sich mit den Lösungsmitteln zu Solvaten verbinden, neuerdings wahrscheinlich zu machen. Und in der Tat werden sich die beobachteten Verhältnisse kaum in anderer Weise deuten lassen. Ferner ist der Einfluss der Temperatur eingehend untersucht worden, und es hat sich das allgemeine Ergebnis gezeigt, dass mit steigender Temperatur die Absorption kräftiger wird. Eine Anzahl weiterer Beobachtungen kann hier nur flüchtig angedeutet werden. Beispielsweise dass die Absorptionsbanden einer Uranylsalzlösung in Aceton durch Zusatz von Salzsäure in eine Anzahl von sehr scharfen und feinen Komponenten zerlegt werden. Ebenso machen sich Verschiebungen anderer Banden durch Zusatz von Säure geltend, die einstweilen noch nicht erklärt werden können. Wenn ein Metallsalz durch Zusatz einer fremden Säure in das Salz dieser neuen Säure übergeführt wird, so erfolgt in vielen Fällen eine Verschiebung der Absorptionsstreifen, die völlig kontinuierlich mit dem Säurezusatz vor sich geht. Der Verfasser schliesst daraus, dass vermutlich die chemischen Reaktionen im allgemeinen sehr viel komplizierter sind, als wie sie von uns durch Formeln dargestellt werden. Dieses sind einige von den Ergebnissen dieser Untersuchungen. Weitere müssen im Original nachgesehen werden.

Schliesslich sei noch betont, dass Arbeiten solcher Art weder ausgeführt, noch publiziert werden könnten, wenn die Forscher auf die bisher vorhanden gewesenen Hilfsmittel für solche Zwecke sich hätten beschränken müssen. Nicht nur die Ausführung der Experimente ist durch einen Zuschuss der Carnegiestiftung erst möglich geworden, sondern ebenso die Publikation der sehr zahlreichen Tafeln in Lichtdruck, deren Anblick natürlich noch sehr viel mehr Einzelheiten ergibt, als der Autor in der Diskussion seiner Resultate hat zur Geltung bringen können.

W. O.

Zur Theorie der gekrümmten Kapillarschicht.

Von

G. Bakker.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 6. 4. 12.)

Die inhomogene Übergangsschicht oder Kapillarschicht zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase ist erfahrungsgemäss von äusserst geringer Dicke. Bekanntlich wählt nun Gibbs[1]) irgend einen Punkt in dieser Schicht und legt eine Fläche durch ihn und alle andern Punkte in der Schicht, welche hinsichtlich der unmittelbar angrenzenden Materie entsprechend liegen; diese Fläche nennt er Teilungsfläche. Die Differenz zwischen der Gesamtenergie, wenn die Kapillarschicht sich gebildet hat, und der Summe der Energien der homogenen Phasen, fortgesetzt bis zur Teilungsfläche, wollen wir pro Flächeneinheit der Teilungsfläche durch ε_s darstellen. Analoge Bedeutung hat die Entropie η_s und die Masse m_s. Man hat nun, wenn wir uns auf einen einheitlichen Körper beschränken:

$$d\varepsilon_s = T d\eta_s + \mu dm_s,$$

wo μ das Potential genannt wird. Gibbs findet nun hieraus für die Kapillarenergie (pro Flächeneinheit der Teilungsfläche):

$$H = \varepsilon_s - T\eta_s - \mu m_s. \qquad \text{(I)}$$

Die Kapillarenergie oder gewonnene freie Energie auf diese Weise definiert, ist also abhängig von der Wahl der Teilungsfläche. Bei meinen Untersuchungen habe ich darum immer die Teilungsfläche so gewählt, dass Gesamtvolumen und Masse bei der Bildung der Kapillarschicht sich nicht änderten; d. h. ich setzte $m_s = 0$ und deshalb:

$$H = \varepsilon_s - T\eta_s. \qquad \text{(II)}$$

In einem Gefäss befinde sich Flüssigkeit nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Vergrössern wir auf umkehrbare Weise durch die Bewegung eines Kolbens die Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf, so können wir, falls die Berührungsfläche eben ist, die

[1]) Equilibrium of heterogeneous substances, S. 380.

[2]) G. Bakker, Ann. d. Phys. [4] **17**, 490 (1905).

Spannung der Kapillarschicht unmittelbar auf den Kolben wirken lassen und auf die gewöhnliche Weise leicht beweisen:

$$\varepsilon_s = H - T\frac{dH}{dT} \qquad \text{(III)}$$

und deshalb auch:

$$\eta_s = -\frac{dH}{dT}. \qquad \text{(IV)}$$

Bei einer kugelförmigen Flüssigkeitsmasse (von der Wirkung der Schwere abstrahieren wir) ist die Oberfläche frei von den Wänden des Gefässes, und kann man die obige Betrachtungsweise nicht anwenden. Da ich nun bei meiner vorherigen Arbeit die Beziehungen (III) und (IV) auch für eine gekrümmte Kapillarschicht benutzt habe, so will ich hier zeigen, dass (III) und (IV) wirklich auch für eine kugelschalenförmige Kapillarschicht aufrecht erhalten werden kann. Diese Gleichungen sind wohl durch Gibbs gegeben, aber nur für den Fall, dass der Krümmungsradius gross ist hinsichtlich der Dicke der Kapillarschicht. Wir wollen sie beweisen für jede Krümmung. Wir denken uns in einem Gefäss eine Flüssigkeitskugel nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Als Teilungsfläche wählen wir eine mit der Flüssigkeitsmasse konzentrischen Kugel. Der Radius dieser Kugel, welche durch R angegeben wird, wählen wir so, dass, wenn die kugelschalförmige Kapillarschicht weggenommen würde, und die homogenen Phasen der Flüssigkeit, bzw. des Dampfes bis zu der Teilungskugel fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte[1]).

Das Volumen des Gefässes sei V, die Dichte der Flüssigkeit, bzw. des Dampfs ϱ_1 und ϱ_2, während ψ die ganze freie Energie darstellt. Weiter soll ψ_1 und ψ_2, bzw. die freie Energie der Flüssigkeit und des Dampfs pro Masseneinheit darstellen. Nun ist die Kapillarenergie die Differenz zwischen der freien Energie der Kapillarschicht (pro Einheit der Oberfläche der Teilungsfläche) und der Summe der freien Energie der homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht gebildet hat. Wir stellen diese Grösse durch H dar.

Für eine homogene Phase ist:

$$\psi = -pv + \mu_1 m.$$

Ist nun die Gesamtmasse M, so können wir also schreiben:

$$\psi = -p_1 {}^4/_3 \pi R^3 - p_2 (V - {}^4/_3 \pi R^3) + \mu_1 M + 4\pi R^2 H. \qquad (1)$$

Weiter ist für eine homogene Phase:

$$d\psi = d\varepsilon - T d\eta - \eta dT = -p\,dv - v\,dp + \mu_1 dm + m d\mu_1,$$

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 688 (1910). Die Grösse R nennen wir den Radius der Kapillarschicht.

oder da:

$$T d\eta = d\varepsilon + p\,dv + \mu_1 dm,$$

$$m\,d\mu_1 = v\,dp - \eta\,dT.$$

Sind η_1 und η_2 die Entropien der homogenen Phasen in unserm Gefäss, wenn diese Phasen bis zur Teilungsfläche fortgesetzt würden, so gibt die letzte Gleichung:

$$M d\mu_1 = {}^4/_3\pi R^3\,dp_1 + (V - {}^4/_3\pi R^3)\,dp_2 - (\eta_1 + \eta_2)\,dT. \qquad (2)$$

Wählen wir nun die Temperatur T und den Radius R als unabhängige veränderliche (Parameter), und verändern wir auf umkehrbarer Weise durch die Bewegung eines Kolbens das Volumen des Gefässes, so gibt die Differentiation von (1):

$$\left.\begin{aligned} d\psi = &- d\{p_1 {}^4/_3\pi R^3 + p_2 (V - {}^4/_3\pi R^3)\} + {}^4/_3\pi R^3\,dp_1 \\ &+ (V - {}^4/_3\pi R^3)\,dp_2 - (\eta_1 + \eta_2)\,dT + 4\pi d(R^2 H). \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Weiter ist auch:

$$d\psi = -\eta\,dT - p_2 dV. \qquad (4)$$

Durch Gleichsetzung von (3) und (4), und wenn wir setzen:

$$\eta - (\eta_1 + \eta_2) = \eta_s \cdot 4\pi R^2,$$

finden wir:

$$\left(\eta_s + \frac{\partial H}{\partial T}\right) dT = \left(p_1 - p_2 - \frac{\partial H}{\partial R} - \frac{2H}{R}\right) dR. \qquad (5)$$

Da dT und dR unabhängig voneinander sind, hat man auch abgesondert:

$$\eta_s = -\frac{\partial H}{\partial T} \qquad (6)$$

und:

$$p_1 - p_2 = \frac{\partial H}{\partial R} + \frac{2H}{R}. \qquad (7)$$

Für messbare Werte von R ist H erfahrungsgemäss praktisch unabhängig von R, und (7) verwandelt sich in die bekannte Formel von Kelvin.

Ist R_k ein Wert zwischen den Werten der Radien der Kugeln, welche die kugelschalenförmige Kapillarschicht „begrenzen", so kann man immer schreiben:

$$p_1 - p_2 = \frac{2H}{R_k}. \qquad (8)$$

Diese Gleichung kann man z. B. beweisen durch das Prinzip der virtuellen Bewegungen, wie ich vorher gezeigt habe[1]).

Die Gleichungen (7) und (8) geben:

[1]) Vgl. Journ. de Phys. [3] 8, 552 (1899).

$$\frac{\partial H}{\partial R} = \frac{2(R-R_k)}{RR_k} H.$$

Die Differenz $R - R_k$ ist selbstverständlich ein Bruchteil der Dicke der Kapillarschicht. Wir wollen diese Dicke durch ζ angeben. Der absolute Wert des Differentialquotienten:

$$\frac{\partial H}{\partial R}$$

ist also von der Ordnung: $\frac{2\zeta}{R^2} \cdot H.$

Für Wasser ist ζ von der Ordnung von 2 Millimikron. Für $R = 1$ mm hat man also für Wasser:

$$\frac{\partial H}{\partial R} \text{ von der Ordnung: } \frac{4}{10^6} H.$$

Die Kapillarenergie ändert sich also um weniger als $\frac{1}{250000}$ ihres Werts, wenn der Radius der Kapillarschicht sich von 1 auf 2 mm ändert. Unten soll gezeigt werden, dass H völlig unabhängig von der Krümmung ist.

Aus (6) lässt sich nun leicht die Gleichung:

$$\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = -S\frac{\partial H}{\partial T} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r}{uT}$$ [1])

meiner vorhergehenden Arbeit ableiten. Hierin ist η die Entropie der Kapillarschicht pro Einheit der Masse, η_1 und η_2 sind die Entropien der homogenen Phasen, S ist die Oberfläche der Teilfläche ebenso pro Einheit der Masse der Kapillarschicht; v stellt das spezifische Volumen dar, v_1 und v_2 sind die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Dampfs, $u = v_2 - v_1$, und r ist die Verdampfungswärme, wenn die homogenen Phasen durch die gekrümmte Kapillarschicht getrennt sind. Sind x und $1 - x$ die Quantitäten, bzw. der Flüssigkeit und des Dampfs, welche nötig sind, um die Kapillarschicht pro Masseneinheit zu bilden, ohne dass eine Änderung des Gesamtvolumens und der Masse stattfindet, so ist:

$$x v_1 + (1-x) v_2 = v, \tag{9}$$

wo v_1 und v_2 die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Dampfs darstellen, während v das Volumen der Kapillarschicht pro Masseneinheit bedeutet.

Man findet aus (9):

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 653 (1910), Gleichung (31).

$$x = \frac{v_2 - v}{v_1 - v_2} \quad \text{und} \quad 1 - x = \frac{v - v_1}{v_2 - v_1}.$$

Um eine Masseneinheit der Flüssigkeit in den Komplex der homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht gebildet haben, überzuführen, muss man eine Quantität der Flüssigkeit x unverändert lassen und eine Quantität $1 - x$ verdampfen. Die Wärme dazu ist:

$$T \frac{v - v_1}{v_2 - v_1} (\eta_2 - \eta_1).$$

Kraft (6) ist weiter die Quantität Wärme, um den genannten Komplex pro Einheit der Oberfläche der Teilungsfläche zur Kapillarschicht umzuformen:

$$- T \frac{\delta H}{\delta T}.$$

Wenn deshalb S die Oberfläche der Teilungsfläche für eine Masseneinheit der Kapillarschicht bedeutet, so wird die zugehörige Quantität Wärme:

$$- ST \frac{\delta H}{\delta T}.$$

Ist η die Entropie der Kapillarschicht pro Einheit der Masse, so ist also die ganze Wärme, welche zugeführt werden muss, um eine Masseneinheit der Flüssigkeit in der Kapillarschicht zu verwandeln:

$$T(\eta - \eta_1) = - ST \frac{\delta H}{\delta T} + T(v - v_1) \frac{\eta_2 - \eta_1}{v_2 - v_1}$$

oder nach einer einfachen Umsetzung:

$$\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = - S \frac{\delta H}{\delta T} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) \frac{r}{uT} \tag{10}$$

und das ist die gesuchte Gleichung.

Ganz auf dieselbe Weise, wie (5) abgeleitet ist für eine kugelschalförmige Kapillarschicht, findet man für eine zylindrische Kapillarschicht:

$$\left(\eta_s + \frac{\delta H}{\delta T}\right) dT = \left(p_1 - p_2 - \frac{\delta H}{\delta R} - \frac{H}{R}\right) dR.$$

Deshalb:

$$\eta_s = - \frac{\delta H}{\delta T} \tag{11}$$

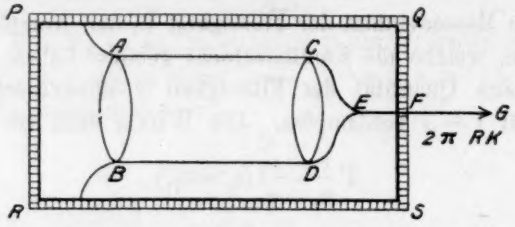
und:

$$p_1 - p_2 = \frac{\delta H}{\delta R} + \frac{H}{R}. \tag{12}$$

Hierbei ist die Höhe der Kapillarschicht unverändert gelassen.

Statt R können wir bei einer zylindrischen Kapillarschicht auch

die Höhe, welche wir durch z angeben, verändern. Um die Rechnungen zu vereinfachen, denken wir uns diese Veränderung isothermisch.



In der Figur sind AB und CD die Drahtringe, zwischen welchen die zylindrische Flüssigkeitsmasse sich befindet. AB ist verbunden mit der Gefässwand, während CD mit einer verschiebbaren Stange EFG verbunden ist. Nennen wir $2\pi RK$ die Spannung in EFG, und berechnen wir die Kraft K.

Das Gleichgewicht der zylindrischen Flüssigkeitsmasse gibt:

$$\bar{\bar{p}}_T \zeta 2\pi R + \pi R_1^2 p_1 + 2\pi RK = \pi R_2^2 p_2, \qquad (13)$$

wo R_1 und R_2 die Radien der Zylinder sind, welche die Kapillarschicht begrenzen. Wir können immer diese Radien so wählen, dass:

$$R_2 = R + {}^1/_2\zeta \quad \text{und} \quad R_1 = R - {}^1/_2\zeta. \qquad (14)$$

$\bar{\bar{p}}_T$ ist ein Mittelwert und wird ausgedrückt durch:

$$\bar{\bar{p}}_T = \frac{1}{\zeta S}\int_1^2 S' p_T \, dh.$$

Ebenso setzen wir:

$$\bar{\bar{p}}_N = \frac{1}{\zeta S}\int_1^2 S' p_N \, dh^1).$$

Aus (13) folgt:

$$K = \frac{R_2^2 p_2 - R_1^2 p_1}{2R} - \bar{\bar{p}}_T \zeta.$$

Kraft (14) deshalb:

$$K = \left\{\mathfrak{p} - \frac{p_1 - p_2}{2}\left(\frac{R}{\zeta} + \frac{\zeta}{4R}\right)\right\}\zeta - \bar{\bar{p}}_T \zeta; \qquad (15)$$

wo:

$$\mathfrak{p} = \frac{p_1 + p_2}{2}.$$

Wir wollen nun zeigen, dass:

$$\mathfrak{p} - \frac{p_1 - p_2}{2}\left(\frac{R}{\zeta} + \frac{\zeta}{4R}\right) = \frac{\bar{\bar{p}}_N + \bar{\bar{p}}_T}{2}.$$

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 662 (1910).

woraus:

$$K = \frac{(\bar{\bar{p}}_N - \bar{\bar{p}}_T)\,\zeta}{2} = {}^1\!/_2 H,$$

d. h. wir wollen zeigen, dass K gerade die halbe Kapillarspannung ist.

Hierzu berechnen wir $\bar{\bar{p}}_N$ und $\bar{\bar{p}}_T$ auf ähnliche Weise als auf Seite 660 meiner vorhergehenden Arbeit[1]) und finden:

$$\bar{\bar{p}}_N = \left(1 - \frac{\zeta}{2R}\right)\bar{p}_N + \frac{\zeta}{2R}p'_N \tag{16}$$

und:

$$\bar{\bar{p}}_T = \left(1 - \frac{\zeta}{2R}\right)\bar{p}_T + \frac{\zeta}{2R}p'_T, \tag{17}$$

wo: $\bar{p}_N = \frac{1}{\zeta}\int_1^2 p_N dh$, $p'_N = \frac{1}{\zeta^2}\int_1^2 p_N dh^2$ und $\bar{p}_T$ und p'_T ähnliche Bedeutung haben.

Das Gleichgewicht der Differentialschicht $2\pi R' dh z$ unter dem Einfluss der Drucke p_N und p_T, bzw. senkrecht und parallel der Schicht fordert:

$$\frac{dp_N}{dh} = -\frac{p_N - p_T}{R'}. \tag{18}$$

Hierin ersetzen wir R' durch $R_1 + h$. Durch Integration finden wir:

$$p_1 - p_2 = \frac{\zeta(\mathfrak{p} - \bar{p}_T)}{R}. \tag{19}$$

(18) schreiben wir in der Form:

$$(R_1 + h)\,dp_N = -(p_N - p_T)\,dh. \tag{20}$$

Durch Integration von (20) nach Multiplikation durch h:

$$R(p_2 - \bar{p}_N) + {}^1\!/_2\zeta\bar{p}_N + {}^1\!/_2 p_2\zeta = \frac{(p'_N + p'_T)\zeta}{2}. \tag{21}$$

Die Gleichungen (16) und (17) geben:

$$\bar{\bar{p}}_N + \bar{\bar{p}}_T = \left(1 - \frac{\zeta}{2R}\right)(\bar{p}_N + \bar{p}_T) + \frac{\zeta}{2R}(p'_N + p'_T). \tag{22}$$

Durch Substitution des Ausdrucks: $\frac{p'_N + p'_T}{2}\zeta$ der Gleichung (21) erhalten wir:

$$\bar{\bar{p}}_N + \bar{\bar{p}}_T = \bar{p}_T\left(1 - \frac{\zeta}{2R}\right) + p_2\left(1 + \frac{\zeta}{2R}\right); \tag{23}$$

Elimination von $\bar{p}_T$ zwischen (19) und (23) gibt:

$$\frac{\bar{\bar{p}}_N + \bar{\bar{p}}_T}{2} = \mathfrak{p} - \frac{p_1 - p_2}{2}\left(\frac{R}{\zeta} + \frac{\zeta}{4R}\right). \tag{24}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 641 (1910).

Weiter finden wir aus (15) und (24):

$$K = \frac{\bar{\bar{p}}_N + \bar{\bar{p}}_T}{2}\zeta - \bar{\bar{p}}_T\zeta = \frac{\bar{\bar{p}}_N - \bar{p}_T}{2}\zeta = {}^1/_2 H, \qquad (25)$$

und das ist die gesuchte Relation.

Bemerkung: Für Werte von R, welche gross sind gegen die Dicke der Kapillarschicht, wird der Beweis von (25) viel einfacher, denn für diesen Fall können wir in (15) $\frac{\zeta}{4R}$ gegen $\frac{R}{\zeta}$ vernachlässigen und den Ausdruck $(p_1 - p_2)R$ durch H ersetzen. Wir finden:

$$K = \mathfrak{p}\zeta - {}^1/_2 H - \bar{\bar{p}}_T\zeta.$$

Weiter können wir $\mathfrak{p}$ durch $\bar{\bar{p}}_N$ ersetzen und erhalten:

$$K = \bar{\bar{p}}_N\zeta - {}^1/_2 H - \bar{\bar{p}}_T\zeta = (\bar{\bar{p}}_N - \bar{\bar{p}}_T)\zeta - {}^1/_2 H = H - {}^1/_2 H = {}^1/_2 H.$$

Die Relationen (13) bis (25) sind rein mechanischer Natur. Mit ihrer Hilfe können wir nun auf folgende Weise thermodynamisch beweisen, dass H unabhängig von R ist; d. h.: bei einer bestimmten Temperatur ist die Kapillarenergie H einer kugelförmigen Kapillarschicht eine Konstante (unabhängig von der Krümmung). Bereits haben wir gesehen, dass z. B. für Wasser:

$$\frac{\partial H}{\partial R} < \frac{H}{250000},$$

wenn R von der Ordnung 1 mm ist.

Betrachten wir nun erstens eine zylindrische Kapillarschicht, wofür die Relationen (13) bis (25) abgeleitet sind.

Wenn ε und η die ganze Energie und Entropie darstellen, so ist also bei isothermischer Änderung:

$$d\psi = d\varepsilon - Td\eta = -p_2 dV + 2\pi RKdz = -p_2 dV + \pi RHdz, \qquad (26)$$

wo dz das Differential der Höhe oder die Änderung von AC darstellt, während AB unverändert bleibt.

Statt (1) erhalten wir für die zylindrische Kapillarschicht:

$$\psi = -p_1\pi R^2 z - p_2(V - \pi R^2 z) + \mu_1 M + 2\pi Rz.H \qquad (27)$$

und statt (2):

$$Md\mu_1 = \pi R^2 z dp_1 + (V - \pi R^2 z)dp_2 \ldots \text{(Die Änderung ist isothermisch.)}$$

(27), und die letzte Gleichung gibt also:

$$d\psi = -p_1\pi R^2 dz + p_2\pi R^2 dz + 2\pi R d(zH) - p_2 dV. \qquad (28)$$

Da nun H unabhängig von z ist, geben (26) und (28):

$$\{(p_1 - p_2)\pi R^2 - \pi RH\}dz = 0 \qquad (29)$$

oder:
$$p_1 - p_2 = \frac{H}{R}. \tag{30}$$

Aus (30) und 12) erhalten wir also:

$$\frac{\partial H}{\partial R} = 0 \tag{31}$$

oder: für eine zylindrische Kapillarschicht ist die Kapillarenergie unabhängig von der Krümmung und also eine reine Temperaturfunktion.

In meine vorhergehende Arbeit schrieb ich mehr allgemein:

$$p_1 - p_2 = \frac{H}{R_K},$$

wo R_K ein Wert zwischen den Werten R_1 und R_2 der Zylinder, welchen die Kapillarschicht begrenzen. Hier sehen wir nun: $R_K = R$.

Formel (66) loc. cit.[1]):

$$\frac{R_K - R}{\zeta} = \frac{2\bar{\varrho} - (\varrho_1 + \varrho_2)}{\varrho_1 - \varrho_2} + \frac{\zeta}{4R} \tag{32}$$

verwandelt sich in:

$$\frac{\bar{\varrho} - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2} = -\frac{\zeta}{8R},$$

was auch unmittelbar folgt aus der Bedeutung von $\bar{\varrho}$, die mittlere Dichte der Kapillarschicht; denn die Gleichung:

$$\pi(R^2 - R_1^2)\varrho_1 + \pi(R_2^2 - R^2)\varrho_2 = \pi(R_2^2 - R_1^2)\bar{\varrho}$$

ist identisch mit (32).

Untersuchen wir nun die kugelschalförmige Kapillarschicht.

Nennen wir wieder für einen Punkt in der Kapillarschicht p_N den Druck in einer Richtung senkrecht zu der Oberfläche der Schicht (also radial) und p_T den Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche, so fordert das Gleichgewicht eine Differentialschicht $4\pi R'^2 dh$:

$$\frac{dp_N}{dh} = -\frac{2(p_N - p_T)}{R'},$$

wo dh das Differential einer Strecke senkrecht zu der Oberfläche der Kapillarschicht darstellt, während R' den Radius einer Kugelfläche bedeutet durch den betrachteten Punkt gelegt und konzentrisch mit der Oberfläche der Kapillarschicht.

Wir schreiben die letzte Gleichung:

$$(R_1 + h)dp_N = -2(p_N - p_T)dh. \tag{33}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 663 (1910).

Nach Multiplikation durch h und Integration findet man:

$$R_1\zeta p_2 - R_1\zeta\bar{p}_N + p_2\zeta^2 = \zeta^2 p'_T, \tag{34}$$

wo $\bar{p}_N$ und p'_T wieder analoge Bedeutungen haben wie bei der zylindrischen Kapillarschicht. Also:

$$\bar{p}_N = \frac{1}{\zeta}\int_1^2 p_N dh, \quad \left(p'_N = \frac{1}{\zeta^2}\int_1^2 p_N dh^2\right) \text{ und: } p'_T = \frac{1}{\zeta^2}\int_1^2 p_T dh^2.$$

Integration von (33) gibt:

$$p_1 - p_2 = \frac{(p + \bar{p}_N - 2\bar{p}_T)\zeta}{R}. \tag{35}$$

Nach Multiplikation durch h^2 von (33) und Integration:

$$(R - {}^1/_2\zeta)p_2 - (R - {}^1/_2\zeta)p'_N + \zeta p_2 = \frac{p''_N + 2p''_T}{3}\zeta, \tag{36}$$

wo:

$$p''_N = \frac{1}{\zeta^3}\int_1^2 p_N dh^3 \text{ und: } p''_T = \frac{1}{\zeta^3}\int_1^2 p_T dh^3.$$

In dieser Zeitschrift[1]) fand ich für die Kapillarenergie:

$$H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T)\zeta - \frac{\zeta^2}{R}\{(\bar{p}_N - \bar{p}_T) - (p_N - p'_T)\}$$
$$+ \frac{\zeta^3}{R^2}\left\{\frac{\bar{p}_N - \bar{p}_T}{4} + \frac{p''_N - p''_T}{3} - \frac{p'_N - p'_T}{2}\right\}.$$

Wir schreiben:

$$H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T)\zeta m + (p'_N - p'_T)n + \frac{\zeta^3}{R^2}\frac{p'_N - p''_T}{3}, \tag{37}$$

wo:

$$m = 1 - \frac{\zeta}{R} + \frac{\zeta}{4R^2} \text{ und: } n = \frac{\zeta}{R} - \frac{\zeta^3}{2R^2}.$$

H und R haben eine Bedeutung, welche oben auseinander gesetzt ist. Wir denken uns eine Flüssigkeitskugel nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Weiter konstruieren wir eine mit der Flüssigkeitsmasse konzentrischen Kugel durch die Kapillarschicht und den Radius dieser Kugel, wählen wir so, dass, wenn die kugelschalförmige Kapillarschicht weggenommen würde, und die homogene Phase der Flüssigkeit, bzw. des Dampfs bis zu der Teilungskugel fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. Der Radius der auf diese Weise konstruierten Kugel ist die Grösse R in den obigen Formeln, und die Kapillarenergie H (Gleichung [37]) bezieht sich auf eine Einheitsfläche dieser Kugel. Die Grössen H und R sind also bis zu den

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 647 (1910), Formel (8).

grössten Krümmungen scharf definiert. Denken wir uns so viel Flüssigkeitskugeln gleicher Krümmung R, dass die zugehörigen Kapillarschichten eine Gesamtmasse Eins haben, und stellen wir die Gesamtoberfläche der Kugeln R durch S dar, so wird die Kapillarenergie für eine Masseneinheit durch HS dargestellt. Da diese Energie nicht anders ist als die Abweichung von dem Gesetz von Pascal (pro Einheit der Masse) so können wir schreiben:

$$HS = (\overline{\overline{p_N}} - \overline{\overline{p_T}})v, \tag{38}$$

wo:

$$\overline{\overline{p_N}} = \frac{1}{v}\int_1^2 p_N d\tau \quad \text{und:} \quad \overline{\overline{p_T}} = \frac{1}{v}\int_1^2 p_T d\tau.$$

v ist das Volumen der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Masse, und $d\tau$ bedeutet ein Volumelement.

Auf ähnliche Weise, wie (37) abgeleitet ist, findet man:

$$\overline{\overline{p_N}} v = \bar{p}_N \zeta m S + p'_N n S + \frac{\zeta^3 S}{R^2}\,\frac{p''_N}{3}.$$

Durch Elimination von p''_N und p''_T zwischen (36), (37) und (39) findet man:

$$\frac{p_2 S\zeta^2}{R}\left(1+\frac{\zeta}{2R}\right) + 2HS + 2p'_T Sn = 3\overline{\overline{p_N}} v - (\bar{p}_N + 2\bar{p}_T)\zeta S m. \tag{40}$$

Weiter eliminieren wir p'_T zwischen (40) und (34) und finden:

$$\frac{p_2 S\zeta^2}{R} + 2HS + 2\zeta S p_2 - (\bar{p}_N - 2\bar{p}_T)\zeta S m = 3\overline{\overline{p_N}} v. \tag{41}$$

Durch Elimination von $(\bar{p}_N - 2\bar{p}_T)$ zwischen (41) und (35) erhalten wir, während wir m durch seinen Wert:

$$1 - \frac{\zeta}{R} + \frac{\zeta^2}{4R^2}$$

ersetzen:

$$3\overline{\overline{p_N}} v - 3\mathfrak{p}\zeta S - \mathfrak{p}\,\frac{\zeta^3 S}{4R^2} + \frac{3\zeta^2 S}{4R}(p_1 - p_2) = HS - (p_1 - p_2) SR. \tag{42}$$

Wie wir unten zeigen wollen, ist nun:

$$v = \zeta S\left(1 + \frac{\zeta^2}{12R^2}\right).$$

Ersetzen wir also $2H$ durch $(p_1 - p_2) R_K$, wo R_K den Wert des Radius der Kelvinschen Gleichung:

$$p_1 - p_2 = \frac{2H}{R_K}$$

bedeutet, so können wir statt (42) schreiben:

$$\frac{3(\bar{\bar{p}}_N - \mathfrak{p})v}{p_1 - p_2} + \frac{3}{4}\frac{\zeta^2 S}{R} = S(R_K - R). \tag{43}$$

Die Beziehung:

$$v = \zeta S\left(1 + \frac{\zeta^2}{12R^2}\right)$$

lässt sich leicht ableiten. Ist S die Oberfläche der Kugel R (oder die Gesamtoberfläche der Kugeln gleicher Krümmung R) pro Einheit der Masse der Kapillarschicht, so haben wir:

$$^4/_3\pi(R_2^3 - R_1^3) : v = 4\pi R^2 : S$$

oder:

$$3R^2 + \frac{\zeta^2}{4} = \frac{3v}{S\zeta}R^2; \tag{44}$$

denn: $R_1 = R - {}^1/_2\zeta$ und: $R_2 = R + {}^1/_2\zeta$.

Aus (44) finden wir:

$$v = \zeta S\left(1 + \frac{\zeta^2}{12R^2}\right).$$

Weiter haben wir:

$$\frac{\bar{\bar{p}}_N - \mathfrak{p}}{p_1 - p_2} = \frac{\bar{\varrho} - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2} \qquad \text{[Gleichung (62) loc. cit.]}. \tag{45}$$

Ist $\bar{\varrho} = \dfrac{1}{v}$ die mittlere Dichte der Kapillarschicht, so ist offenbar:

$$(R^3 - R_1^3)\varrho_1 + (R_2^3 - R^3)\varrho_2 = (R_2^3 - R_1^3)\bar{\varrho}$$

oder da:

$$R_1 = R - {}^1/_2\zeta, \quad R_2 = R + {}^1/_2\zeta \quad \text{und:} \quad v = \zeta S\left(1 + \frac{\zeta^2}{12R^2}\right),$$

$$\frac{1}{S}\frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \bar{\varrho}}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{\zeta^2}{4vR}. \tag{46}$$

(45) und (46) geben also:

$$\frac{(\mathfrak{p} - p_N)v}{p_1 - p_2} = S\frac{\zeta^2}{4R} \tag{47}$$

und (43) gibt:

$$-\frac{3\zeta^2}{4R} + \frac{3\zeta^2}{4R} = R_K - R$$

oder:

$$R_K = R. \tag{48}$$

Bis zu den grössten Krümmungen haben wir also:

$$p_1 - p_2 = \frac{2H}{R_K} = \frac{2H}{R}. \tag{49}$$

Oben fanden wir für die kugelschalförmige Kapillarschicht auch:

$$p_1 - p_2 = \frac{\delta H}{\delta R} + \frac{2H}{R}. \tag{7}$$

Gleichung (7) und (49) geben deshalb:

$$\frac{\delta H}{\delta R} = 0. \tag{50}$$

Gibbs leitet in seinen Therm. Stud. (S. 274) folgende Gleichung ab:

$$\frac{\delta \sigma}{\sigma} = \frac{\Gamma_1}{\gamma_1'' - \gamma_1'} \delta (c_1 + c_2).$$

Hierin bedeutet σ die Kapillarenergie (pro Einheit der Oberfläche der Teilungsfläche), c_1 und c_2 sind die Hauptkrümmungen, γ_1'' und γ_1' die Dichten der betrachteten Bestandteile. Das Differential $\delta\sigma$ bezieht sich auf eine Änderung, wobei alle Potentiale ausserhalb (μ_1) unverändert bleiben. Für einen einheitlichen Stoff wird die Gleichung also:

$$\frac{\delta \sigma}{\sigma} = \frac{m_S}{\varrho_1 - \varrho_2} \delta (c_1 + c_2).$$

Die Flächendichte m_S ist eine Grösse, welche abhängt von der Stellung der Teilungsfläche. Da nun Gibbs seine Teilungsfläche als eine Reihe von kleinen ebenen Flächenstücken betrachtet, ist er genötigt, seine Betrachtungen zu beschränken auf eine Kapillarschicht, wofür die Krümmungsradien gross sind gegen die Dicke der Schicht. In diesem Falle fanden wir aber σ (H in unserer Arbeit) schon auf S. 132 konstant. Das ist auch in Übereinstimmung mit der Gibbsschen Formel. Wir haben nämlich die Kapillarenergie immer so definiert, dass $m_S = 0$. Deshalb gibt die Gibbssche Formel:

$$\frac{\delta \sigma}{\sigma} = 0 \quad \text{oder:} \quad \sigma = \text{Konstante}.$$

Anderseits lässt aber die Gibbssche Formel die durch uns gefundene Unveränderlichkeit von H nicht sehen, denn die Betrachtungen von Gibbs verlieren ihre Bedeutung für Werte von R von der Grössenordnung ζ, 2ζ usw., und es ist gerade für diese Werte von R allein, dass wir eine etwaige Änderung der Kapillarenergie erwarten könnten. Auch ohne die Untersuchungen von Gibbs könnten wir a priori sagen, dass für Werte von R gross gegen ζ die Kapillarenergie als unabhängig von der Krümmung betrachtet werden kann.

Wäre H eine Funktion von R gewesen, so würden wir statt Gleichung (33) meiner vorherigen Arbeit, welche für R = Konstante galt, allgemein gefunden haben:

$$Td\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p}dv - HdS - S\left(\frac{\partial H}{\partial R}\right)_T dR + \frac{p_1 - p_2}{2} d\left\{\frac{2v_1v_2}{v_1 - v_2} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\}.$$

Da nun $\left(\frac{\partial H}{\partial R}\right)_T = 0$, so haben wir allgemein:

$$Td\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p}dv - HdS + \frac{p_1 - p_2}{2} d\left\{\frac{2v_1v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right\} \quad (51)$$

oder mit Rücksicht auf (46) (siehe oben):

$$Td\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p}dv - HdS - \frac{p_1 - p_2}{2} d\frac{S\zeta^2}{2R}$$

oder:

$$Td\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p}dv - H\left(1 + \frac{\zeta^2}{2R^2}\right)dS + \frac{HS\zeta^2}{2R^3}dR. \quad (52)$$

Nun ist:

$$\varepsilon - T\eta = \mu_1 - \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} - pv + HS \quad \text{[loc. cit. S. 653, Gleichung (29)]}$$

und:

$$\bar{\bar{p}}_N v - pv = \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2}. \quad \text{[loc. cit. S. 662, Gleichung (61)]}$$

Diese letzten Gleichungen geben zusammen mit $HS = (\bar{\bar{p}}_N - \bar{\bar{p}}_T)v$ [1]):

$$\varepsilon - T\eta + \bar{\bar{p}}_T v = \mu_1. \quad (53)$$

Hierin bedeutet $\bar{\bar{p}}_T v$ den mittlern Druck in der Kapillarschicht parallel der Flächen konstanter Densität; v ist das Volumen der Kapillarschicht pro Einheit der Masse, während μ_1 das thermodynamische Potential der homogenen Phasen bedeutet. Gleichung (53) hat also ganz dieselbe Form wie die Gleichungen:

$$\varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1v_1 = \mu_1 \quad \text{und:} \quad \varepsilon_2 - T\eta_2 + p_2v_2 = \mu_1$$

der homogenen Phasen, während die Glieder alle denselben Wert haben.

Da nun $-\bar{\bar{p}}_T v$ die äussere Arbeit ist bei konstanter Krümmung, nennen wir:

$$\varepsilon - T\eta + \bar{\bar{p}}_T v$$

das thermodynamische Potential der Kapillarschicht, und können wir deshalb sagen:

Das thermodynamische Potential hat für die zwei homogenen Phasen, welche mit Hilfe einer kapillaren Übergangsschicht im Gleichgewicht sind, sowohl für diese homogenen Phasen wie für die Übergangsschicht denselben Wert.

Gleichung (47) oben:

---

[1]) Diese Gleichung besagt, dass die Kapillarenergie das Volumintegral der Abweichung von dem Gesetz von Pascal darstellt.

$$\frac{(\mathfrak{p}-\overline{\overline{p}}_N)\,v}{p_1-p_2}=\frac{S\zeta^2}{4R} \tag{47}$$

und: $$HS=(\overline{\overline{p}}_N-\overline{\overline{p}}_T)\,v$$

geben: $$\overline{\overline{p}}_T v=\mathfrak{p}v-HS\left(1+\frac{\zeta^2}{2R^2}\right)$$

oder da: $$v=S\zeta\left(1+\frac{\zeta^2}{12R^2}\right), \qquad \text{(siehe oben)}$$

$$\overline{\overline{p}}_T\zeta\left(1+\frac{\zeta^2}{12R^2}\right)=\mathfrak{p}\zeta\left(1+\frac{\zeta^2}{12R^2}\right)-H\left(1+\frac{\zeta^2}{2R^2}\right).$$

Durch Substitution in (52):

$$\left.\begin{aligned} Td\eta=d\varepsilon+\mathfrak{p}dv+\overline{\overline{p}}_T\zeta\left(1-\frac{\zeta^2}{12R^2}\right)dS-\mathfrak{p}\zeta\left(1+\frac{\zeta^2}{12R^2}\right)dS \\ +\frac{HS\zeta^2}{2R^3}\,dR. \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Bleibt R unverändert, so ist:

$$dv=\zeta dS\left(1+\frac{\zeta^2}{12R^2}\right).$$

Für $R=$ Konstante wird also die Energiegleichung der Kapillarschicht:

$$Td\eta=d\varepsilon+\overline{\overline{p}}_T dv. \tag{55}$$

Durch Differentiation von (53) finden wir:

$$d\varepsilon-Td\eta-\eta dT+\overline{\overline{p}}_T dv+v d\overline{\overline{p}}_T=d\mu_1. \tag{56}$$

Betrachten wir (56) als ein allgemeines Differential (R nicht konstant), und ersetzen wir $d\mu_1$ durch:

$$-\frac{\eta_1+\eta_2}{2}dT+{}^1\!/_2\,(v_1dp_1+v_2dp_2),$$

so erhalten wir:

$$d\varepsilon-Td\eta-\eta dT+\overline{\overline{p}}_T dv+v d\overline{\overline{p}}_T=-\frac{\eta_1+\eta_2}{2}dT+{}^1\!/_2\,(v_1dp_1+v_2dp_2)$$

oder:

$$d\varepsilon-Td\eta+\overline{\overline{p}}_T dv=\left(\eta-\frac{\eta_1+\eta_2}{2}\right)dT-v d\overline{\overline{p}}_T+\frac{1}{2}\left(v_1dp_1+v_2dp_2\right)$$

$$=\left(\eta-\frac{\eta_1+\eta_2}{2}\right)dT-v\frac{\delta\overline{\overline{p}}_T}{\delta T}dT+\frac{1}{2}\left(v_1\frac{\delta p_1}{\delta T}+v_2\frac{\delta\overline{\overline{p}}_2}{\delta T}\right)dT-v\frac{\delta\overline{\overline{p}}_T}{\delta R}dR$$

$$+\frac{1}{2}\left(v_1\frac{\delta p_1}{\delta R}+v_2\frac{\delta p_2}{\delta R}\right)\delta R.$$

Nun haben wir gesehen, dass für $R =$ Konstante das linke Glied $= 0$ ist (siehe 55).

Deshalb:

$$\left(\eta - \frac{\eta_1+\eta_2}{2}\right) - v\frac{\partial \overline{\overline{p}}_T}{\partial T} + \frac{1}{2}\left(v_1\frac{\partial p_1}{\partial T} + v_2\frac{\partial p_2}{\partial T}\right) = 0.$$

Wir haben also allgemein:

$$d\varepsilon - Td\eta + \overline{\overline{p}}_T dv = \frac{1}{2}\left(v_1\frac{\partial p_1}{\partial R} + v_2\frac{\partial p_2}{\partial R}\right)dR - v\frac{\partial \overline{\overline{p}}_T}{\partial R}dR. \quad (57)$$

Weiter ist bekanntlich:

$$\frac{\frac{\partial p_1}{\partial R}}{\varrho_1} = \frac{\frac{\partial p_2}{\partial R}}{\varrho_2} = \frac{\partial(p_1-p_2)}{\varrho_1-\varrho_2} = -\frac{2}{\varrho_1-\varrho_2}\frac{H}{R^2},$$

und wir erhalten:

$$Td\eta = d\varepsilon + \overline{\overline{p}}_T dv + \left(v\frac{\partial \overline{\overline{p}}_T}{\partial R} + \frac{2v_1v_2}{v_2-v_1}\frac{H}{R^2}\right)dR. \quad (58)$$

Oben fanden wir:

$$\overline{\overline{p}}_T v = \mathfrak{p}v - HS\left(1+\frac{\zeta^2}{2R^2}\right) \quad \text{oder da: } v = S\zeta\left(1+\frac{\zeta^2}{12R^2}\right):$$

$$\overline{\overline{p}}_T = \mathfrak{p} - H\frac{12R^2+6\zeta^2}{\zeta(12R^2+\zeta^2)}.$$

Deshalb:

$$\frac{\partial \overline{\overline{p}}_T}{\partial R} = \frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial R} + H\frac{24.5R\zeta}{(12R^2+\zeta^2)^2}; \quad \text{denn: } \frac{\partial H}{\partial R} = 0. \quad (59)$$

Nun ist weiter:

$$\frac{\frac{\partial p_1}{\partial R}}{\varrho_1} = \frac{\frac{\partial p_2}{\partial R}}{\varrho_2} = \partial\frac{\frac{p_1+p_2}{2}}{dR} : \frac{\varrho_1+\varrho_2}{2} = \frac{2}{\varrho_1+\varrho_2}\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial R} = -\frac{2}{\varrho_1-\varrho_2}\frac{H}{R^2}$$

oder:

$$\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial R} = -\frac{\varrho_1+\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2}\cdot\frac{H}{R^2} = -\frac{v_1+v_2}{v_2-v_1}\frac{H}{R^2}$$

(59) wird also:

$$\frac{\partial \overline{\overline{p}}_T}{\partial R} = -\frac{v_1+v_2}{v_2-v_1}\cdot\frac{H}{R^2} + H\frac{24.5R\zeta}{(12R^2+\zeta^2)^2}. \quad (59a)$$

Die Koeffizient von dR in (58) wird nun:

$$\left(\frac{2v_1v_2}{v_2-v_1} - v\frac{v_1+v_2}{v_2-v_1}\right)\frac{H}{R^2} + \frac{24.5R\zeta Hv}{(12R^2+\zeta^2)^2}$$

Nun ist:

$$\frac{\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2} - \bar{\varrho}}{\varrho_1-\varrho_2} = \frac{\zeta^2 S}{4vR} \quad (46)$$

oder $$v\,\frac{v_1+v_2}{v_2-v_1}-\frac{2v_1v_2}{v_2-v_1}=\frac{\zeta^2 S}{2R}.$$

Der Koeffizient von dR wird also:

$$\frac{24.5R\zeta Hv}{(12R^2+\zeta^2)^2}-\frac{HS\zeta^2}{2R^3}$$

oder durch Substitution von:

$$v=S\zeta\left(1+\frac{\zeta^2}{12R^2}\right):$$

$$HS\zeta^2\,\frac{8R^2-\zeta^2}{2R^3(12R^2+\zeta^2)}.$$

Mit grösster Annäherung also:

$$\frac{HS\zeta^2}{3R^3}$$

Die Energiegleichung wird deshalb in diesem Falle:

$$Td\eta=d\varepsilon+\bar{\bar{p}}_T dv+\frac{HS\zeta^2}{3R^3}dR.$$

In (54) können wir auch dv durch:

$$\zeta dS+\frac{\zeta^3}{12R^2}dS-\frac{S\zeta^3}{6R^3}dR\,^{1})$$

ersetzen und erhalten:

$$Td\eta=d\varepsilon+\bar{\bar{p}}_T\zeta\left(1+\frac{\zeta^2}{12R^2}\right)dS-\mathfrak{p}\frac{S\zeta^3}{6R^3}dR+\frac{HS\zeta^2}{2R^3}dR$$

$$=d\varepsilon+\bar{\bar{p}}_T dv+(\bar{\bar{p}}_T-\mathfrak{p})\frac{S\zeta^3}{6R^3}dR+\frac{HS\zeta^2}{2R^3}dR.$$

Wenn wir nun weiter $\bar{\bar{p}}_T-\mathfrak{p}$ durch:

$$-\frac{HS}{v}\left(1+\frac{\zeta^2}{2R^2}\right)=-H\frac{1+\frac{\zeta^2}{2R^2}}{\zeta\left(1+\frac{\zeta^2}{12R^2}\right)}$$

ersetzen, so finden wir wieder:

$$Td\eta=d\varepsilon+\bar{\bar{p}}_T dv+HS\cdot\frac{\zeta^2}{2R^3}\,\frac{8R^2-\zeta^2}{12R^2+\zeta^2}dR. \qquad (60)$$

Zusammenfassung.

1. Auf folgende Weise wird eine scharfe Definition von dem Radius eines Flüssigkeitströpfchens gegeben. Wir denken uns in einem

---

[1]) $$v=S\zeta\left(1+\frac{\zeta^2}{12R^2}\right).$$

Gefäss eine Flüssigkeitskugel nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Wir konstruieren durch die kugelschalförmige Kapillarschicht, welche das Tröpfchen begrenzt, eine mit dem Tröpfchen konzentrische Kugel und nennen diese Kugel Teilungsfläche. Den Radius dieser Kugel, welche durch R angegeben wird, wählen wir so, dass, wenn die kugelschalförmige Kapillarschicht weggenommen würde, und die homogenen Phasen der Flüssigkeit, bzw. des Dampfs bis zu der Teilungskugel fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. Die auf diese Weise definierte Grösse R nennen wir den Radius des Flüssigkeitströpfchens. Die Grösse R hat also Bedeutung selbst für Tröpfchen, wofür R von derselben Ordnung ist wie die Dicke der Kapillarschicht.

2. Wenn die Kapillarenergie pro Einheit der Oberfläche der Teilungskugel R durch H dargestellt wird, so hat man immer (bis zur grössten Krümmung)

$$\eta_s = -\frac{\partial H}{\partial T}$$

und das ist eine Beziehung, welche Gibbs für eine Kapillarschicht bewiesen hat, falls R gross ist gegenüber der Dicke der Kapillarschicht.

3. Die Kapillarenergie R finden wir als eine Grösse unabhängig von der Krümmung (bis zur grössten Krümmung); und die Gleichung von Kelvin wird:

$$p_1 - p_2 = \frac{2H}{R},$$

wo nun H eine Konstante für eine bestimmte Temperatur, während R die oben definierte Grösse ist. Kelvin hat diese Formel nur bewiesen für den Fall, dass R gross ist gegenüber der Dicke der Kapillarschicht.

4. Ist $\overline{\overline{p_T}}$ der mittlere Druck in der Kapillarschicht parallel der Flächen konstanter Densität, also:

$$\overline{\overline{p_T}} = \frac{1}{v}\int_1^2 p_T d\tau,$$

wo v das Volumen der Kapillarschicht pro Einheit der Masse und $d\tau$ ein Volumelement darstellt, so hat man pro Einheit der Masse:

$$\varepsilon - T\eta + \overline{\overline{p_T}} v = \mu_1,$$

wo μ_1 denselben Wert hat als für die homogenen Phasen. Da

nun $-\overline{\overline{p_T}}v$ die äussere Arbeit ist bei konstanter Krümmung, haben wir den Ausdruck:

$$\varepsilon - T\eta + \overline{\overline{p_T}}v$$

das thermodynamische Potential der Kapillarschicht genannt und könnten wir sagen:

Das thermodynamische Potential hat für die zwei homogenen Phasen, welche mit Hilfe einer kapillaren Übergangsschicht im Gleichgewicht sind, sowohl für diese homogenen Phasen, wie für die Übergangsschicht denselben Wert.

Die Differentialgleichung der Energie einer gekrümmten Kapillarschicht (Radius R) ist:

$$Td\eta = d\varepsilon + \overline{\overline{p_T}}dv + HS\frac{\zeta^2}{2R^3}\frac{8R^2-\zeta^2}{12R^2+\zeta^2}dR,$$

wo ζ die Dicke der Kapillarschicht bedeutet.

Ist R gross gegen ζ, so können wir schreiben:

$$Td\eta = d\varepsilon + \overline{\overline{p_T}}dv,$$

und diese Gleichung gibt zusammen mit der Gleichung:

$$\varepsilon - T\eta + \overline{\overline{p_T}}v = \mu_1 \qquad \text{sub 4}$$

für diesen Fall alle Beziehungen, welche schon für die homogenen Phasen längst bekannt sind.

Der Zerfall von Schwefeltrioxyd an Quarzglas.

Von

Max Bodenstein und Franz Kranendieck.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 4. 12.)

An festen Oberflächen katalysierte Gasreaktionen haben sich, soweit sie vom Standpunkt der chemischen Kinetik hinreichend untersucht sind, bisher in zwei Gruppen einordnen lassen[1]): bei den einen sind die Produkte der Umsetzung leichter adsorbierbar als die Ausgangsstoffe: dann diffundieren die letztern mit mässiger Geschwindigkeit durch die aus den erstern bestehende Adsorptionsschicht, um am festen Körper schnell zu reagieren, und das Tempo der Diffusion bestimmt die Geschwindigkeit des ganzen Vorgangs. Bei der zweiten bildet sich mit grosser Schnelligkeit eine aus den Ausgangsstoffen bestehende Adsorptionsschicht aus, und in ihr vollzieht sich mit mässiger Geschwindigkeit der chemische Vorgang.

Natürlich ist diese scharfe Scheidung nur unter der Voraussetzung möglich, dass die Geschwindigkeiten, mit der sich die Adsorptionsvorgänge, die Diffusion in den adsorbierten Schichten, die chemischen Umsetzungen vollziehen, nicht miteinander kommensurabel sind, dass, wenn die einen messbare Zeit brauchen, die andern sich praktisch unendlich schnell abspielen. Bei der ungeheuren Verschiedenheit, welche die Geschwindigkeiten insbesondere der chemischen Reaktionen aufweisen, ist es nicht verwunderlich, dass diese Voraussetzung meist erfüllt ist. Aber denkbar sind natürlich auch sehr wohl Fälle, wo die einzelnen Vorgänge sich in vergleichbarem Tempo abspielen. Andererseits ist die Zahl der Gaskatalysen[2]), die sich dem erwähnten Schema

[1]) Bodenstein und Fink, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 49 (1907), siehe auch Bodenstein und Karo, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 30 (1910).

[2]) Selbstverständlich gelten diese Überlegungen auch für Vorgänge in Lösungen, die durch feste Körper katalysiert werden. Nur genügt hier an Stelle der adsorbierten Diffusionsschicht schon eine solche des Lösungsmittels, und daher sind hier die Vorgänge mit geschwinder chemischer Reaktion und langsamer Diffusion viel häufiger. So kannte man bisher nur diese mit Sicherheit, aber neuerdings ist von Blackadder (Dissertation Zürich 1911, aus dem Bredigschen Institut) in der Katalyse des

mit Sicherheit einordnen lassen, noch nicht allzu gross, und so haben wir zwei weitere hierher gehörige Prozesse untersucht, den Zerfall des Schwefeltrioxyds und des Ammoniaks an Quarzglas. Über den letztern berichten wir gleichzeitig in der zu Nernsts 25jährigem Doktorjubiläum herausgegebenen Festschrift, die Mitteilung über den erstern möge hier gebracht sein.

Die Reaktion $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$ ist mit Vermehrung der Molekülzahl verbunden und daher in ihrer Geschwindigkeit leicht durch Druckmessung bei konstantem Volumen zu verfolgen. Daraus ergab sich die Versuchsanordnung: das in einem Widerstandsofen[1]) erhitzte Reaktionsgefäss, eine Birne von Quarzglas von 250 ccm Inhalt, kommunizierte mit einem Manometer, einem Reservoir für das Trioxyd und einer Quecksilberpumpe. Durch diese wird das ganze System evakuiert, dann Trioxyd bis zu einem gewissen Druck eingelassen und an der Druckzunahme der Fortschritt der Reaktion verfolgt. Dabei bedingten allerdings die besondern Eigenschaften des Trioxyds auch gewisse besondere Massregeln: als Manometer diente das Quarzglasmanometer in der Anordnung, die Starck und Bodenstein für die Messung der Dampfdichte von Joddampf benutzt hatten[2]). Die Pumpe und das zum Eichen nötige Quecksilbermanometer waren durch ein langes mit Bimssteinstücken und 90%iger Schwefelsäure gefülltes Rohr geschützt; das Quarzglasmanometer wurde auf 90° gehalten und die Leitung zwischen ihm und der Birne auf ähnlichen Temperaturen, um Kondensation des Trioxyds zu vermeiden, und endlich waren die Hähne, welche die Birne mit dem Trioxydvorrat oder der Pumpe zu verbinden erlaubten, mit zerflossenem Phosphorpentoxyd geschmiert, das sich vortrefflich bewährte, nachdem durch geeignete Form der Hähne ein Abschluss gegen die feuchte Zimmerluft gewährleistet war.

Versuchsergebnisse[3]).

Der Zerfall des Trioxyds hat im Gegensatz zu den meisten Umsetzungen bei sehr hohen Temperaturen einen recht grossen Temperaturkoeffizienten. Deshalb zwang uns die schnell zu lebhaft werdende Re-

Ameisensäurezerfalls durch Rhodium ein allem Anschein nach der andern Gruppe zugehöriger Fall aufgefunden worden, der allerdings noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt ist.

[1]) Mit Temperaturregulierung, vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie Juni 1912.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 961 (1910), Messbereich 2 Atmosphären, Genauigkeit der Messung 0·2 mm *Hg*.

[3]) Die Ergebnisse unserer Messungen sind ausführlich in der Dissertation Kranendieck, Hannover 1912, mitgeteilt.

aktion dazu, unsere Messungen auf Temperaturgebiete zu beschränken, wo das Gleichgewicht noch längst nicht bei vollständigem Zerfall liegt. Sie bewegten sich zwischen 809 und 859°, und dabei blieben je nach Gesamtdruck und Temperatur 20 bis 35 % unzersetzt, also recht erhebliche Anteile. Die Lage des Gleichgewichts liess sich leicht aus den Messungen von Bodenstein und Pohl[1]) berechnen. Meist wurde seine Einstellung nicht abgewartet; wo das aber geschah, ergab sich eine vortreffliche Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten, eine schöne Bestätigung für die Unabhängigkeit des Gleichgewichts vom Katalysator. Tabelle 1 bringt einige derartige Messungen.

Tabelle 1.

859°.

Versuch Nr.	SO_3 anfänglich	SO_3 gefunden	SO_2 gefunden	O_2 gefunden	SO_3 berechnet	SO_2 berechnet	O_2 berechnet
4	168·8	37·6	131·0	65·5	35·0	133·6	66·8
8	270·8	57·8	213·0	106·5	58·0	212·8	106·4
5	280·3	65·1	215·3	107·6	60·3	220·0	110·0

Dass die gefundene Menge der Zersetzungsprodukte gegen die berechnete meist noch ein wenig zurückbleibt, liegt natürlich daran, dass die Einstellung des endgültigen Werts immer nur annähernd abgewartet wurde.

Es wäre an sich eine interessante Aufgabe gewesen, die Einstellung des Gleichgewichts von beiden Seiten kinetisch zu verfolgen, denn unzweifelhaft würden hier die beiden gemessenen Geschwindigkeiten nicht in dem durch das Gleichgewicht geforderten Verhältnis $\frac{k}{k_1} = K$ gestanden haben, da sie ja sicherlich nicht die Geschwindigkeiten der inversen Reaktionen im homogenen System sind. Aber die Verfolgung unserer ursprünglichen Absicht, die Zerfallsreaktion zu studieren, hat überreichlich Schwierigkeiten bereitet, so dass wir auf diese weitere Untersuchung nicht eingegangen sind. Wir haben uns im allgemeinen darauf beschränkt, den Vorgang in solchen Gebieten zu messen, wo er noch vom Gleichgewicht weit entfernt und im wesentlichen unbeeinflusst davon ist.

Das erste Resultat unserer Beobachtungen war, dass es nicht möglich ist, den Reaktionsverlauf durch irgend eins der einfachen Schemata wiederzugeben. In Tabelle 2 ist der Ablauf eines Versuchs nach der ersten (k_1), zweiten (k_2) und dritten Ordnung (k_3) berechnet, natürlich nur so weit, dass ein störender Einfluss des Gleichgewichts noch nicht zu befürchten ist.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 373 (1905).

Tabelle 2.
Versuch 8. 859°.

t	P	SO_3	SO_2	O_2	k_1	k_2	k_3
0	270·8	270·8	—	—	—	—	—
5	280·8	251·0	19·8	9·9	0·00659	0·0000058	0·000022
10	286·8	238·8	32·0	16·0	0·00546	0·0000050	0·000016
20	295·7	221·0	49·8	24·9	0·00436	0·0000042	0·000015
30	302·9	206·4	64·4	32·2	0·00391	0·0000038	0·000016
40	309·5	193·4	77·4	38·7	0·00365	0·0000037	0·000016
50	314·8	182·8	88·0	44·0	0·00345	0·0000036	0·000016
70	322·2	168·0	102·8	54·4	0·00296	0·0000032	0·000015
100	330·4	151·6	119·2	59·6	0·00253	0·0000029	0·000015
140	337·3	137·8	133·0	66·5	0·00206	0·0000025	0·000014
190	345·1	122·2	148·6	74·3	0·00177	0·0000023	0·000013
∞	theor.	58·0	212·8	106·4			

Danach geben die Gleichungen der ersten und zweiten Ordnung stark fallende, die der dritten einigermassen konstante Werte für k. Die Geschwindigkeit lässt sich also scheinbar darstellen durch:

$$\frac{dx}{dt} = k.(a-x)^3,$$

aber das kommt nur durch Kompensation verschiedener Einflüsse zustande. Denn bei Anwendung verschiedener Anfangskonzentrationen ist die Geschwindigkeit keineswegs deren dritter Potenz proportional, sondern vielmehr ungefähr der ersten, so dass sie hier von der Gleichung der ersten Ordnung beherrscht wird, und das Zurückbleiben des Verlaufs der einzelnen Versuche hinter den durch diese Gleichung geforderten Geschwindigkeiten beruht auf einem hemmenden Einfluss der Zersetzungsprodukte. Tabelle 3 und 4 zeigen dies.

Tabelle 3.
Anfangsgeschwindigkeiten.

Versuch Nr.	$t°$	SO_3	$\frac{dx}{dt}$	$\frac{dx/dt}{SO_3} \cdot 10^4$	$\frac{dx/dt}{(SO_3)^3} \cdot 10^9$
4	859	168·8	2·16	128	448
8	859	270·8	3·96	146	199
6	859	411·8	4·92	119	70
7	859	582·6	10·70	184	54
20	843	183·5	1·24	67	197
15	843	362·9	3·56	98	74
17	843	656·0	5·92	90	21
24	809	177·0	0·26	15	47
23	809	281·0	0·43	15	23
22	809	404·0	0·66	16	10
21	809	582·1	0·75	13	4

Tabelle 4.

Hemmung durch die Zersetzungsprodukte.

Versuch Nr.	$t°$	SO_3	SO_2	O_2	$\frac{dx}{dt}$
8	859	270	0	0	4·4
6	859	270	140	70	1·3
7	859	270	310	155	0·6
20	843	183·5	0	0	1·24
15	843	183·5	179·5	89·8	0·30
15	843	362·9	0	0	3·56
17	843	362·9	293·0	196·5	0·54
23	809	281·0	0	0	0·43
22	809	281·0	123·4	61·7	0·19
22	809	404·4	0	0	0·66
21	809	404·4	177·7	88·9	0·20

Diese Hemmung durch die Zersetzungsprodukte ist unverkennbar viel grösser als durch die Annäherung an das Gleichgewicht bedingt ist; das liesse sich leicht rechnerisch ableiten, aber es folgt auch höchst anschaulich aus Versuchen, die wir anstellten, um zu entscheiden, welches von den beiden, das Schwefeldioxyd oder der Sauerstoff, die Ursache sei. Denn wenn eine Annäherung an das Gleichgewicht der Grund der Erscheinung wäre, so müsste jedes der beiden Gase auch einzeln eine wenn auch schwächere Hemmung zeigen. Das ist aber keineswegs der Fall, wie die folgende Tabelle zeigt, wo jedesmal zwei Versuche mit möglichst gleicher Anfangskonzentration an Trioxyd ohne und mit Zusatz von Sauerstoff, bzw. schwefliger Säure verglichen sind.

Tabelle 5.

859°.

	Versuch Nr. 8. $SO_2 = 270·8$, $SO_2 = O_2 = 0$.			Versuch Nr. 10. $SO_3 = 280·1$, $SO_2 = 0$, $O_2 = 198·0$.		
t	P	SO_3	SO_2	P	SO_3	SO_2
0	270·8	270·8	—	478·1	280·1	—
5	280·7	251·0	19·8	490·2	255·9	24·2
10	287·0	238·8	32·0	497·0	242·3	37·8
20	295·7	221·0	49·8	505·5	223·0	55·0
30	303·0	206·4	64·4	511·5	213·8	67·3
40	309·0	193·4	77·4	516·0	203·9	76·2
50	314·8	182·8	88·0	521·0	194·8	85·5
70	322·0	168·0	102·8	528·0	179·4	100·7
100	330·4	151·6	119·2	537·5	161·0	119·0

Tabelle 5 (Fortsetzung).

	Versuch Nr. 6. $SO_3 = 411{\cdot}8$, $SO_2 = O_2 = 0$.			Versuch Nr. 11. $SO_3 = 427{\cdot}0$, $SO_{2\,alt} = 203{\cdot}0$, $O_2 = 0$.		
t	P	SO_3	SO_2	P	SO_3	$SO_{2\,neu}$
0	411·8	411·8	—	630·0	430·0	—
5	424·1	387·2	12·3	647·9	400·2	14·9
10	433·5	368·4	21·7	656·2	383·6	23·2
20	445·8	343·8	34·0	669·5	357·0	36·5
30	456·0	323·4	44·2	680·2	336·8	48·0
40	464·6	306·2	52·8	690·0	317·5	56·3
50	471·6	292·2	59·8	697·6	303·0	64·4
70	484·0	267·0	72·2	709·1	277·8	76·1
100	497·5	240·0	86·1	722·0	251·8	89·1

Das Resultat dieser Vergleiche ist also, dass zwar die Zersetzungsprodukte, wenn sie im stöchiometrischen Verhältnis vorhanden sind, die Reaktion in sehr erheblichem Masse verlangsamen, dass aber ein zugesetzter Überschuss des einen oder des andern ohne jede Wirkung ist. Diese Tatsache erschien uns höchst rätselhaft; wir hofften, ihrer Deutung näher zu kommen, indem wir die hemmende Wirkung einer stöchiometrischen Mischung der Zersetzungsprodukte untersuchten, die nicht, wie bisher immer, während der Reaktion selbst gebildet waren, sondern vorher zugesetzt wurden.

Das war leicht ausführbar, indem man einen Versuch ziemlich weit ablaufen liess und dann zu dem Gemenge von viel Zersetzungsprodukten mit wenig Trioxyd neues Trioxyd in die Birne einführte. Aber das Ergebnis dieser Versuche war noch weit seltsamer als das der vorhergehenden. Die durch die Drucksteigerung gemessene Zersetzung des neuen Trioxyds begann nicht unmittelbar nach dem Einströmen, sondern erst nach einem Induktionsstadium, das bei 859° vier und bei 809° 17 Minuten betrug, und während dessen keine Druckänderung auftrat. Danach begann die Zersetzung mit einer Geschwindigkeit, die zunächst erheblich kleiner war als in Parallelversuchen ohne anfänglichen Zusatz der Zersetzungsprodukte, aber im Verlauf der Messung längst nicht in demselben Masse abnahm wie dort, so dass schliesslich der anfangs stark gehemmte Versuch den andern einholte. Tabelle 6 zeigt zwei solcher Versuchspaare, eins bei 859 und eins bei 809° (vgl. S. 154).

Der eigenartige Verlauf dieser beiden Versuchspaare ist in den Figg. 1 und 2 dargestellt. Rechnerisch ergibt sich, dass in diesen Versuchen mit anfänglichem Zusatz der Zersetzungsprodukte das Gleich-

Tabelle 6.

Versuch 8. 859°.

$SO_3 = 270{\cdot}8$. $SO_2 = 0$. $O_2 = 0$.

t	P	SO_3	SO_2
0	270·8	270·8	—
5	280·7	251·0	20·2
10	287·0	238·4	32·4
20	295·7	221·0	49·8
30	303·0	206·4	64·4
40	309·0	194·4	76·4
50	314·8	182·8	88·8
70	322·0	158·4	102·4
100	330·4	151·6	118·2
140	337·3	137·8	133·0

Versuch 9. 859°.

$SO_3 = 288{\cdot}0$. $SO_2 = 216{\cdot}0$ $O_2 = 108{\cdot}0$.

t	P	SO_3	SO_2
4 + 0	612·0	288·0	—
5	616·8	278·4	9·6
10	620·7	270·6	17·4
20	627·5	257·0	31·0
30	634·2	243·6	44·4
40	640·0	232·0	56·0
50	645·8	220·4	67·6
70	655·0	202·0	86·0
100	667·9	176·2	111·8
140	680·7	150·6	137·8

Versuch 26. 809°.

$SO_3 = 283{\cdot}0$. $SO_2 = 0$. $O_2 = 0$.

t	P	SO_3	SO_2
0	283·0	283·0	—
20	288·6	271·8	11·2
40	292·3	264·4	18·6
70	298·0	252·6	30·4
100	303·5	242·7	41·3
140	307·8	233·4	49·6
190	312·4	224·1	58·9
210	314·5	219·4	63·6
250	317·7	213·5	69·5
300	320·2	208·5	74·5
350	323·0	203·0	80·0

Versuch 25. 809°.

$SO_3 = 293{\cdot}0$. $SO_2 = 62{\cdot}0$. $O_2 = 31{\cdot}0$.

t	P	SO_3	SO_2
17 + 0	386·0	293·0	—
20	388·8	287·4	5·6
40	391·6	281·8	11·2
70	395·6	273·8	19·2
100	398·7	268·6	25·4
140	402·8	259·4	33·6
190	407·3	250·4	42·6
210	409·3	247·4	46·6
250	413·1	238·8	54·2
300	417·6	229·8	63·2
350	421·8	221·4	71·6

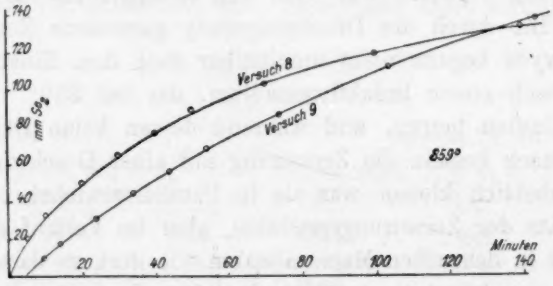


Fig. 1.

gewicht sehr nahe nach einer Gleichung der ersten Ordnung erreicht wird:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 . (a - x) - k_2 x, \quad k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{\xi}{\xi - x},$$

wo ξ den Gleichgewichtswert von x bedeutet, und die Zeit natürlich erst vom Einsetzen der Reaktion an gerechnet ist.

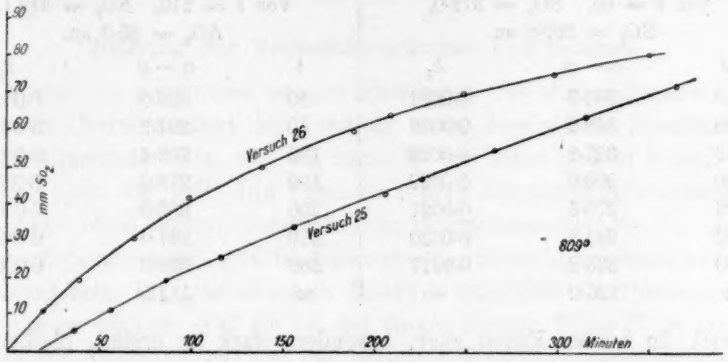


Fig. 2.

Tabelle 7.

Versuch 9. 859°.			Versuch 25. 809°.		
t	$a-x$	k_1	t	$a-x$	k_1
0	288·0	—	0	293·0	—
5	278·4	0·0048	20	287·4	0·00066
10	270·6	0·0044	40	281·8	0·00065
20	257·0	0·0041	70	273·8	0·00065
30	243·6	0·0041	100	268·6	0·00062
40	232·0	0·0042	140	259·4	0·00059
50	220·4	0·0042	190	250·4	0·00058
70	202·0	0·0041	210	247·4	0·00057
100	176·2	0·0042	250	238·8	0·00057
140	150·6	0·0044	300	229·8	0·00057
∞	108·0	—	350	221·4	0·00058
			∞	100·0	—

Dass ein gewöhnlicher Versuch, in dieser Weise berechnet, keine konstanten k-Werte liefert, wurde oben gezeigt. Aber auch wenn man aus einem solchen Versuch das Stück herausgreift, bei dem die Konzentrationen aller vorhandenen Stoffe die gleichen sind wie in diesen Reihen, so erhält man ein noch merklich abweichendes Bild der Geschwindigkeit. Zu diesen beiden Versuchen 9 und 25 passen annähernd die Versuche 7 bei 859° und 22 bei 809°. Ihre entsprechenden Stücke liefern folgende Vergleichszahlen, vgl. Tabelle 8, S. 156.

Diese k_1-Werte sind im Versuch 7 ebenso gut konstant wie im Versuch 9 und 25; im Versuch 22 zeigen sie lebhaftere Abnahme (an der auch die Wahl eines andern Anfangspunkts oder dergleichen nichts

Tabelle 8.

Versuch 7. 859°. Von $t = 60$, $SO_3 = 372{\cdot}0$, $SO_2 = 209{\cdot}8$ an.			Versuch 22. 809°. Von $t = 210$, $SO_3 = 319{\cdot}4$, $SO_2 = 85{\cdot}0$ an.		
t	$a - x$	k_1	t	$a - x$	k_1
10	361·2	0·0021	40	309·0	0·00056
20	349·2	0·0022	90	297·2	0·00054
40	327·2	0·0022	130	289·4	0·00052
80	290·0	0·0022	190	278·0	0·00051
120	270·6	0·0021	250	268·0	0·00049
160	244·8	0·0020	310	261·0	0·00046
200	236·2	0·0017	380	252·0	0·00044
∞	125·0	—	∞	111·5	—

ändert). In beiden Fällen aber, besonders stark im ersten, bleiben sie ihrem absoluten Wert nach erheblich zurück hinter der Zahl der Vergleichsversuche: d. h. wenn die Zersetzungsprodukte vorher zugesetzt waren, so wirken sie nach Erledigung des Induktionsstadiums erheblich weniger verzögernd, als wenn sie im Laufe der Umsetzung selbst entstanden sind; das Induktionsstadium spielt für die Katalyse die Rolle einer Erholungspause, nach der sie sich kräftiger betätigen kann als ohne sie.

Das sind im wesentlichen die Resultate unserer Beobachtungen, die nur insofern einer ergänzenden Besprechung bedürfen, als der Einfluss der Temperatur in Frage kommt. Der ist derart, dass der Charakter der Reaktion durch Änderung der Temperatur nicht geändert wird, oder, mit andern Worten, dass die bei 809° gewonnenen Kurven durch Änderung des Zeitmassstabs mit denen von 859° praktisch vollkommen zur Deckung gebracht werden können. Dabei aber ist der Einfluss der Temperatur auf die absolute Grösse der Geschwindigkeit recht erheblich. Aus der Tabelle 3, S. 151, ergeben sich für die Grössen:

$$\frac{\text{Anfangsgeschwindigkeit}}{\text{Anfangskonzentration}},$$

die ja bei gegebener Temperatur nahezu konstant sind, die Mittelwerte:

859°	843°	809°
144	85	15

und daraus die Temperaturkoeffizienten für 10° zwischen 859 und 843° = 1·40, zwischen 843 und 809° = 1·67 und im ganzen Gebiet zwischen 859 und 809° = 1·57. Dieselbe Zahl erhält man auch durch den Vergleich der Zeiten, die unter sonst gleichen Umständen bei verschiedenen Temperaturen zum gleichen Umsatz nötig sind. Die ver-

halten sich bei 859 und bei 809° im Mittel der gesamten vergleichbaren Messungen wie 1 : 9·3, woraus für 10° ein Temperaturkoeffizient von 1·56 folgt.

Deutung der Versuchsergebnisse und Schluss.

Soweit die Ergebnisse unserer Messungen. Bei ihrem äusserst komplizierten Charakter liegt der Verdacht nahe, dass sie das Resultat zufälliger Umstände seien, die wir nicht in der Hand gehabt haben. Das ist aber nicht der Fall: Die Versuche waren durchweg reproduzierbar, und zwar ohne irgend ungewöhnliche Vorsichtsmassregeln. Auch an Entmischungserscheinungen im Gasraum oder nicht hinreichend prompte Mischung beim Einströmen neuen Trioxyds zum alten Reaktionsgemisch ist nicht zu denken. Sind sie bei der Breite unserer Birne (5 cm Durchmesser bei 12 cm Länge) und den mässigen Reaktionsgeschwindigkeiten schon unwahrscheinlich, so werden sie ausgeschlossen durch die Tatsache, dass Dioxyd und Sauerstoff ganz einflusslos sind, während sie doch durch Erschwerung der Diffusion im Gasraum etwaige Entmischungen hätten befördern müssen.

Es handelt sich also um eine am Quarzglas in regelmässiger Weise stattfindende Reaktion und ihre Beeinflussung durch die im Gasraum in homogener Mischung vorhandenen Stoffe. Allerdings wäre es noch denkbar, dass unsere Beobachtungen am Manometer kein exaktes Mass für den Grad der Umsetzung darstellen, dass die Druckmessungen der chemischen Reaktion nachhinken, oder dass sie, weil messbare Adsorption stattfindet, ihr überhaupt nicht exakt entsprächen. Letzteres aber trifft auch nicht zu, sonst könnten die aus unsern Druckmessungen abgeleiteten Gleichgewichtswerte nicht mit den richtigen übereinstimmen (S. 150). Ersteres erscheint nicht ganz undenkbar oder wird zum wenigsten nicht durch eine bestimmte experimentelle Beobachtung ausgeschlossen; aber wahrscheinlich ist es auch nicht, weil trotz sehr verschiedener absoluter Geschwindigkeit der Charakter unserer Reaktionskurven immer derselbe bleibt.

Es ist uns nun nicht gelungen, eine Deutung aufzufinden, die den eigenartigen Erscheinungen unserer Reaktion gerecht würde. Sicher ist ja, dass diese sich aus verschiedenen Teilvorgängen zusammensetzt, dass Trioxyd adsorbiert wird, dass es sich in der adsorbierten Schicht zersetzt, dass die Zersetzungsprodukte entweichen, und aus der Kompliziertheit der Geschwindigkeitsbeobachtungen folgt, dass ganz bestimmt nicht einer dieser Vorgänge der allein massgebende ist, dass vielmehr ihre Geschwindigkeit von gleicher Grössenordnung sein mnss. Beim Zerfall

des Ammoniaks an Quarzglas, den wir im Zusammenhang mit dieser Untersuchung studiert haben[1]), liegt der Fall ähnlich, doch zeigen sich auch manche erhebliche Abweichungen, wie das die folgende kleine Zusammenstellung illustriert.

	Ammoniak	Trioxyd
Anfangsgeschwindigkeit	$k \cdot C^{1/2}$	$k \cdot C$
Ungefähre Form eines Versuchs	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1.8}$	$k(a-x)^3$
Zersetzungsprodukte	hemmen	hemmen
Dieselben, einzeln zugesetzt	kein Einfluss	kein Einfluss
Dieselben, vorher zugesetzt oder im Versuch entstanden	kein Unterschied	Unterschied / Induktionsstadium
Temperatur beeinflusst Reaktionsform	stark	nicht
Temperaturkoeffizient ist	sehr klein	recht gross

Für den Ammoniakzerfall gelang es uns, eine Theorie aufzustellen, die allen Beobachtungen gerecht wird; ihre Übertragung, selbst mit allen möglichen mutatis mutandis, auf die Zersetzung des Trioxyds ist immer wieder an der Tatsache gescheitert, dass die Zersetzungsprodukte so völlig anders wirken, wenn sie schon vorher zugegossen sind, als wenn sie im Versuch selbst sich gebildet haben, und deswegen soll sie auch an dieser Stelle nicht wieder referiert werden. So bleibt nichts übrig, als zu konstatieren, dass bei der vorliegenden Umsetzung physikalische Vorgänge und chemische Reaktionen sich folgen, ohne dass einer in erkennbarer Weise dominiert, und ohne dass es uns gelungen ist, ihr Nebeneinander in zuverlässiger und übersichtlicher Weise aufzulösen. Vielleicht findet ein Fachgenosse von ganz andern Gesichtspunkten aus des Rätsels Lösung — und vielleicht erweist sich ein anderer Katalysator weniger spröde als Quarzglas, das ja auch beim Ammoniak der Deutung der Erscheinungen sehr grosse Schwierigkeiten bereitet hat.

[1]) Siehe oben S. 149.

Hannover, Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

Ein Fall von Autokatakinese mit oscillatorischem Verlauf.

Von

Alfred J. Lotka.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 3. 12.)

In einer frühern Mitteilung[1]) wurde ein Fall einer gewissen Reihe von Folgereaktionen mit autokatalytischer Beschleunigung behandelt, wobei sich ergab, dass unter gewissen Umständen der Reaktionsverlauf oscillatorisch wird. Für die auftretenden Differentialgleichungen wurde derzeit eine angenäherte Lösung angegeben, welche allerdings nur in der unmittelbaren Nähe des schliesslichen stationären Zustands gültig ist, wie dies schon in der ursprünglichen Mitteilung angedeutet und später noch von J. Hirniak[2]) besonders hervorgehoben wurde.

Es wurde auch schon damals darauf hingewiesen, dass sich der erörterte Fall aus Betrachtungen biologischen Inhalts ergeben hatte. Bei der weitern Ausarbeitung dieser letztern ist nun die vollständige Lösung, nicht nur der speziellen auf jene Folgereaktionen bezüglichen Differentialgleichungen, sondern zugleich eines viel allgemeinern Falls erhalten worden, und es dürfte von Interesse sein, diese Lösung mit ihrer Anwendung vorzuführen.

Wir stellen uns zunächst auf einen recht allgemeinen Standpunkt und betrachten das System von Differentialgleichungen:

$$\frac{dX}{dt} = F_1(X, Y), \tag{1}$$

$$\frac{dY}{dt} = F_2(X, Y). \tag{2}$$

Eine Lösung ist sofort ersichtlich, nämlich:

$$X = A = \text{konst.}, \tag{3}$$

$$Y = B = \text{konst.}, \tag{4}$$

wobei sich die Werte von A und B ergeben aus:

$$F_1(A, B) = F_2(A, B) = 0. \tag{5}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 508 (1910).

[2]) Loc. cit. **75**, 675 (1910).

Wir führen nun in (1) (2) als neue Veränderliche ein:

$$x = X - A, \tag{6}$$

$$y = Y - B, \tag{7}$$

und erhalten auf diese Weise:

$$\frac{dx}{dt} = f_1(x, y), \tag{8}$$

$$\frac{dy}{dt} = f_2(x, y). \tag{9}$$

Aus (5), (6), (7) ist ersichtlich, dass f_1 und f_2 beide verschwinden, sobald $x = 0$ und $y = 0$. Entwickeln wir daher das rechte Glied in (8) und (9) nach Taylor, so darf kein absolutes Glied auftreten. Wir erhalten also:

$$\frac{dx}{dt} = ax + by + cx^2 + dxy + gy^2 + \cdots \tag{10}$$

$$\frac{dy}{dt} = a'x + b'y + c'x^2 + d'xy + g'y^2 + \cdots \tag{11}$$

Die vollständige Lösung von (10), (11) lautet:

$$\left.\begin{aligned} x = {} & A_1 e^{-ht} + B_1 e^{-kt} + A_2 e^{-2ht} + B_2 e^{-(h+k)t} + C_2 e^{-2kt} \\ & + A_3 e^{-3ht} + B_3 e^{-(2h+k)t} + C_3 e^{-(h+2k)t} + D_3 e^{-3kt} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$y = A_1' e^{-ht} + \text{usw.} \tag{13}$$

Die Werte der Konstanten h, k, A_1, B_1,... findet man nach der Methode der unbestimmten Koeffizienten nach Einführen von (12), (13) in (10) und (11). Insbesondere erhält man für h und k:

$$h = -\frac{1}{2}\{(a + b') + \sqrt{(a - b')^2 + 4a'b}\}, \tag{15}$$

$$k = -\frac{1}{2}\{(a + b') - \sqrt{(a - b')^2 + 4a'b}\}. \tag{16}$$

Aus (15), (16) ist ersichtlich, dass der Verlauf der Funktionen (12), (13) oscillatorisch wird, sobald:

$$(a - b')^2 + 4a'b < 0. \tag{17}$$

In diesem Falle empfiehlt es sich, die Reihen (12), (13) in trigonometrischer Form zu schreiben. Sie erscheinen dann in folgender Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} x = {} & e^{-mt}(P_1 \cos nt + Q_1 \sin nt) \\ & + e^{-2mt}(P_2 \cos 2nt + Q_2 \sin 2nt + R_2) \\ & + e^{-3mt}(P_3 \cos 3nt + Q_3 \sin 3nt + R_3 \cos nt + S_3 \sin nt) + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

$$y = e^{-mt}(P_1' \cos nt + Q_1' \sin nt) + \cdots \tag{19}$$

$$m = -\frac{1}{2}(a+b') \tag{20}$$

$$n = \frac{1}{2}\sqrt{-\{(a-b')^2+4a'b\}} \tag{21}$$

Verschwindet die Diskriminante (17), so ergeben Gleichungen (20), (21) zwei gleiche reelle Wurzeln. In diesem Falle lautet die allgemeine Lösung:

$$x = e^{-mt}(p_1+q_1t)+e^{-2mt}(p_2+q_2t+r_2t^2)+\cdots \tag{22}$$

$$y = e^{-mt}(p_1'+q_1't)+\cdots \tag{23}$$

Der Fall, dass $a = b = a' = b' = 0$, dass also keine Glieder ersten Grads in x und y bei (10), (11) auftreten, scheint besonderer Behandlung zu bedürfen. Darauf soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die hier für zwei Veränderliche angegebene Entwicklung sich ohne Schwierigkeit auch auf eine beliebige Anzahl N von Variabeln erstrecken lässt. Es treten dann anstatt h und k im ganzen N Exponentialkonstanten auf, welche sich als die N Wurzeln einer Gleichung N^{ten} Grads ergeben.

Anwendungen.

I. In der eingangs erwähnten Mitteilung wurde ein gewisser hypothetischer Fall einer monomolekularen Folgereaktion:

$$a \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C$$

behandelt. Es ergab sich ein System von Gleichungen:

$$-\frac{dx}{dt} = xy + Ky + Lx \tag{24}$$

$$\frac{dy}{dt} = xy + Lx. \tag{25}$$

Eine angenäherte Lösung wurde derzeit durch Vernachlässigen des Produkts xy erhalten. Die vollständige Lösung ist nun von der Form (12), bzw. (18) oder (22). Die frühere Lösung stellt eben nur die zwei ersten Glieder der Reihenentwicklung dar.

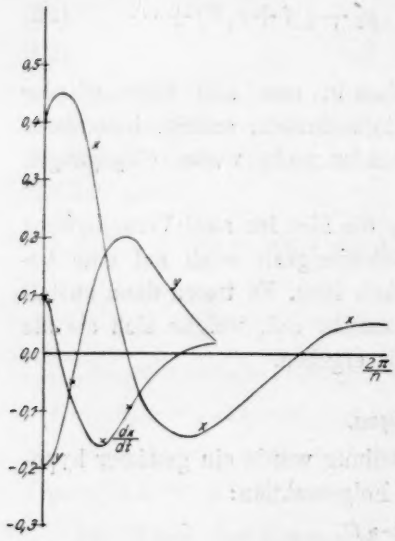
Zur Veranschaulichung der Funktionen (18), (19) wurde ein konkretes Beispiel ausgerechnet, unter der willkürlichen Annahme:

$$K = 0{\cdot}505, \quad L = 0{\cdot}2,$$

daher: $$m = 0{\cdot}1, \quad n = 0{\cdot}302.$$

Es wurden die drei ersten Glieder der Reihe berechnet. Das Resultat ist graphisch in den beiliegenden Kurven aufgezeichnet. Die Konvergenz der Reihe wurde nicht systematisch untersucht; die Lösung

wurde aber dadurch empirisch geprüft, dass $\frac{dx}{dt}$ einerseits direkt aus ihr, anderseits aus $xy + Ky + Lx$ berechnet wurde. In der Zeichnung ist die Kurve für $\frac{dx}{dt}$ in einer vollen Linie angegeben, eine Anzahl zugehöriger Werte von $xy + Ky + Ly$ aber durch Kreuze — insofern als sie nicht (innerhalb der Zeichenfehler) mit jener zusammenfielen. Man ersieht, dass hier schon drei Glieder eine recht gute Annäherung über den ganzen Reaktionsverlauf ergeben.



II. In Anbetracht ihres äusserst allgemeinen Charakters sind unsere Grundgleichungen (1), (2) (welche also noch auf N Variablen ausgedehnt werden können) für die Behandlung des ganz allgemeinen Falls sukzessiver stofflicher Umwandlungen aller Art besonders geeignet[1]). Wir sind ja durchaus nicht an das Massenwirkungsgesetz, überhaupt nicht an chemische Vorgänge gebunden. Das folgende Beispiel mag dies erläutern. Es ist das ein Fall sukzessiver biologischer Umwandlungen mit autokatakinetischer[2]) Beeinflussung, welchem der oben betrachtete Fall chemischer Folgereaktionen mit autokatalytischer Beeinflussung ursprünglich nachgebildet wurde.

Wir betrachten ein System welches sich aus einer Anzahl biologischer Arten und deren Zerfallsprodukten aufbaut. Gewisse jener Arten, welche wir kollektiv mit A_h bezeichnen wollen, erzeugen Zerfallsprodukte (ausgeschiedene Stoffe, Leichen usw.) A_H. Diese Umwandlung drücken wir symbolisch folgendermassen aus:

$$A_h \rightarrow A_H .$$

Es soll das System einen Gleichgewichtszustand erreicht haben, so dass die Masse M_h von A_h konstant ist, sowie auch die pro Zeit-

[1]) In Spezialfällen, welche dies gestatten, wird man es allerdings gewöhnlich vorziehen, eine Integration in endlicher Form auszuführen. Selbst in solchen Fällen dürfte aber zuweilen eine schnell konvergente Reihe den Vorzug über einen komplizierten, wenn auch endlich abgeschlossenen Ausdruck haben.

[2]) Ich folge hier einem von Wo. Ostwald eingeführten Sprachgebrauch. Siehe „Über die zeitlichen Eigenschaften der Entwicklungsvorgänge", Leipzig 1908, S. 36.

einheit ausgeschiedene Masse Z_h der Zerfallsprodukte von A_h, welche zugleich die pro Zeiteinheit gebildete Masse B_H von A_H darstellt. Dabei soll A_H im System derart verdünnt sein, dass etwaige Einflüsse von A_H auf A_h ausser acht gelassen werden können.

In dieses System soll nun ein Keim einer Art A_i eingesät werden, welche sich von A_H ernährt, selbst aber nicht von A_h verzehrt wird, sondern irgend welche andern Zerfallsprodukte A_k erzeugt.

Das Schema der hier in Betracht kommenden Umwandlungen ist also jetzt:

$$A_h \rightarrow A_H \rightarrow A_i \rightarrow A_k.$$

Es soll nun der zeitliche Verlauf der Veränderungen in den Massen M_H und M_i der Aggregate A_H und A_i untersucht werden. Bezeichnen wir mit M die gesamte Masse, mit B die pro Zeiteinheit neugebildete und mit Z die pro Zeiteinheit zerfallende Masse eines gegebenen Aggregats, welches wir durch den bezüglichen Index kenntlich machen, so haben wir zunächst aus dem oben Gesagten:

$$B_H = Z_h = \text{konst.} \tag{26}$$

Ferner:

$$\frac{dM_H}{dt} = B_H - Z_H = B_H - \Theta B_i, \tag{27}$$

$$= B_H - \Theta b_i M_i, \tag{28}$$

wobei Θ ein Koeffizient ist, welcher angibt, welcher Bruchteil der aus A_H pro Zeiteinheit entfallenden Masse an A_i als Nahrung abgegeben wird, während anderseits die Schreibweise $b_i M_i = B_i$ gewählt wird, um die autokatakinetische Bildungsweise des Stoffs A_i zum Ausdruck zu bringen. Unter gegebenen Umständen ist nämlich die von A_i pro Zeiteinheit aufgenommene Nahrung der Masse M_i proportional.

Schliesslich ist noch:

$$\frac{dM_i}{dt} = B_i - Z_i = (b_i' - z_i) M_i = r_i M_i. \tag{29}$$

Sind nun alle Umstände konstant, ausgenommen die Massen M_H und M_i, so sind b_i, Θ und r_i' Funktionen von M_H und M_i allein. In diesem Sinne gilt es nun, eine Auflösung der Gleichungen (28), (29) aufzusuchen. Der Einfachheit halber lassen wir jetzt alle Indices fallen und schreiben:

$$M_H = X, \quad M_i = Y. \tag{30}$$

Es gestalten sich dann (28), (29):

$$\frac{dX}{dt} = B - \Theta b Y, \tag{31}$$

$$\frac{dY}{dt} = rY. \tag{32}$$

Diese Gleichungen sind von der Form (1), (2).

Bei stationärem Zustande ist:

$$\frac{dX}{dt} = B - \Theta_\infty b_\infty Y_\infty = 0, \tag{33}$$

$$\frac{dY}{dt} = r_\infty Y_\infty = 0. \tag{34}$$

Als neue Variablen führen wir in (33), (34) ein:

$$x = X - X_\infty, \tag{35}$$

$$y = Y - Y_\infty, \tag{36}$$

und entwickeln das rechte Glied von (33) nach Taylor. So erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx}{dt} = &-\left(\frac{\partial \Theta b}{\partial x} Y_\infty\right)x - \left(\frac{\partial \Theta b}{\partial y} Y_\infty + \Theta_\infty b_\infty\right)y \\ &-\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 \Theta b}{\partial x^2} Y_\infty\right)x^2 + 2\left(\frac{\partial^2 \Theta b}{\partial x \partial y} Y_\infty + \frac{\partial \Theta b}{\partial x}\right)xy\right. \\ &\left.+\left(\frac{\partial^2 \Theta b}{\partial y^2} Y_\infty + 2\frac{\partial \Theta b}{\partial y}\right)y^2\right\} - \dots \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Eine ähnliche Reihe ergibt sich für $\frac{dy}{dt}$. Wir haben also ein System von Gleichungen der Form (10), (11), deren Lösung durch (12), (18) oder (22) gegeben ist, jenachdem die Diskriminante (17) positiv, negativ oder gleich Null ist. Von besonderm Interesse ist der zweite Fall, in welchem also das Wachstum der biologischen Art A_i oscillatorisch verläuft. Die Bedeutung solcher alternierenden Perioden des Gedeihens und des Abnehmens, vom Standpunkte der betreffenden Spezies, braucht wohl nicht weiter betont zu werden.

III. Um schliesslich noch ein Beispiel aus der laufenden Literatur herauszugreifen, sei nur kurz erwähnt, dass Sir Roland Ross bei der Betrachtung von „metaxenen" Krankheiten[1]) auf Gleichungen der Form (1), (2) stösst, deren Auflösung er uns jedoch schuldig bleibt. Diese ist also durch (12), (18), (22) gegeben.

[1]) Das heisst, Krankheiten, bei welchen zwei verschiedene biologische Arten in Mitleidenschaft gezogen werden — also z. B. Malaria, welche durch den Moskito unter Menschen verbreitet wird. Siehe Sir Roland Ross, „The Prevention of Malaria", 2. Aufl. Murray, 1911; Nature, 5. Okt. 1911, S. 466. Ferner Lotka, Nature, 8. Febr. 1912, S. 497; Physical Review, März 1912, S. 235.

Die Hydrolysegeschwindigkeit der Ätheramide $RO.(CH_2)_n.CO.NH_2$.

Von

Sulo Kilpi.

(Eingegangen am 30. 4. 12.)

Einleitung.

Die Bedeutung der Position des Äthersauerstoffs im Molekül in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf gewisse physikalische Eigenschaften einer ätherartigen Verbindung hat Palomaa[1]) schon früher studiert und nachgewiesen, dass die Ätherverbindungen in dieser Beziehung viel Interesse darbieten. Wenn wir z. B. in betreff der Halogenäther[2]) von den 1-Halogenäthern $RO.CH_2X$, wo die Reaktionsfähigkeit des Halogens eine grosse ist, zu den 2-Halogenäthern $RO.CH_2.CH_2X$ übergehen, so nimmt die Reaktionsfähigkeit des Halogens ab. Bei den 3-Halogenäthern $RO.CH_2.CH_2.CH_2X$ besitzt das Halogen im Vergleich zu den vorigen eine mittelmässige Reaktionsfähigkeit. Um diese Bedeutung des Abstands des Äthersauerstoffs weiter zu untersuchen, habe ich, von Dr. Palomaa angeregt, einige Ätheramide $RO.(CH_2)_n.CO.NH_2$ dargestellt und ihre Hydrolysegeschwindigkeiten in mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösungen bestimmt.

Bei einem Vergleich zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten substituierter und nicht substituierter Verbindungen hat man hauptsächlich den aliphatischen α-substituierten und den aromatischen *o*-, *m*- und *p*-substituierten Verbindungen Aufmerksamkeit geschenkt. Es ist z. B. in bezug auf die Veresterungsgeschwindigkeiten[3]) der Säuren und die Verseifungsgeschwindigkeiten[4]) der Ester wahrzunehmen, dass die Reak-

[1]) Dissertation 1908.

[2]) Loc. cit. S. 3.

[3]) Menschutkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 49 (1881); **25**, 193 (1882); Lichty, Amer. Chem. Journ. **17**, 27 (1895); **18**, 590 (1896); Sudborough und Lloyd, Journ. Chem. Soc. **75**, 469, 476, 480 (1899); Gyr, Mitt. d. naturforsch. Ges. Freiburg **3**, 118 (1908).

[4]) Reicher, Lieb. Ann. **228**, 286 (1885); Löwenherz, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 396 (1894); Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 110, 1864, 1867 (1896); Findlay und Turner, Journ. Chem. Soc. **87**, 749 (1905).

tionsgeschwindigkeiten der oben erwähnten substituierten Verbindungen meistens geringer sind als die der ursprünglichen nicht substituierten Verbindungen.

Man hat dieses so zu erklären versucht, dass die α- und o-Substituenten hier den Eintritt in die Carboxylgruppe mechanisch behindern [„sterische Hinderung der Reaktion“[1])]. Doch gibt es, namentlich was die Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester anbelangt, so viele Ausnahmen, dass in dieser Richtung keine weitgehendern Schlüsse gezogen werden können.

Ferner hat man die Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Dissociationskonstanten der betreffenden Säuren verglichen. Sudborough und Lloyd[2]) verglichen die Dissociationskonstanten gewisser α-substituierten Säuren mit den Veresterungsgeschwindigkeiten derselben, bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure als Katalysator. Eine Regelmässigkeit war nicht zu bemerken. Auch Hjelt[3]) hat in betreff der Malonsäurederivate keine solche wahrgenommen. Statt dessen heben Sudborough und Lloyd[4]) hervor, dass die Affinitätskonstanten der Chloressigsäuren und die Verseifungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Ester in alkalischer Lösung in der gleichen Richtung zunehmen.

Es ist anzunehmen, dass hier sowohl die sterischen Verhältnisse als auch die Affinität in Frage kommen. Dann kann man erwarten, dass, je nachdem um welche Reaktion und um welche Verbindung es sich handelt, und unter welchen Verhältnissen gearbeitet wird, einmal die Wirkung des einen allein in den Vordergrund tritt, während ein anderes Mal beide so kräftig wirken, dass es schwer ist, die Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt zu dem einen wie zu dem andern wahrzunehmen. Um zur Klarheit zu gelangen, hat man zu untersuchen, wie die Reaktionsgeschwindigkeiten von der Konstitution verschiedener Verbindungen und ihren Affinitätsverhältnissen abhängig sind.

Auch in betreff der Hydrolysegeschwindigkeiten der Amide haben wir die im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit der m- und p-substituierten Verbindungen geringe Reaktionsgeschwindigkeit der o-substituierten Verbindungen zu beachten[5]).

---

[1]) V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 510, 1580 (1894); Wegscheider, Monatsh. f. Chemie **16**, 137 (1895); vgl. auch Werner, Lehrb. d. Stereochemie 1904, S. 377 f.

[2]) Loc. cit. S. 480.

[3]) Loc. cit. S. 1865.

[4]) Loc. cit. S. 483.

[5]) Vgl. Werner, loc. cit.

Unter den aliphatischen Amiden sind in reaktionskinetischer Beziehung nur die Amide einiger Fettsäuren, deren Hydrolysegeschwindigkeiten Crocker in sowohl mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten[1]) als auch mit Natriumhydroxyd alkalisierten[2]) Lösungen bestimmt hat, untersucht worden. Obwohl die Einwirkung des Substituenten im eigentlichen Sinne des Worts hier nicht in Frage kommt, führe ich doch die nachstehenden Konstanten an, die beim Arbeiten mit Chlorwasserstoffsäure erhalten wurden[3]):

	$K \cdot 10^3$ bei 63·2°
Formamid	346·2
Acetamid	21·0
Propionamid	25·67
Butyramid	11·84

Es ist bemerkenswert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit abwechselnd kleiner und grösser wird, während die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül sich vermehrt.

Die Hydrolysegeschwindigkeiten dieser Amide mit den Dissociationskonstanten der entsprechenden Säuren vergleichend hebt Crocker[4]) hervor, dass die Geschwindigkeit, bei Benutzung des Chlorwasserstoffs, im allgemeinen zunimmt, indem die Dissociationskonstante abnimmt. Die Ameisensäure weicht in dieser Beziehung auffallend ab von den andern, da sowohl die entsprechende Hydrolysegeschwindigkeits- als die Dissociationskonstante beide verhältnismässig gross sind.

Analytisches Verfahren.

1.

Von den Methoden, welche zur Anwendung gekommen sind, um die Hydrolyse der aliphatischen Amide in saurer Lösung zu verfolgen, sind folgende zwei die erwähnenswertesten. Nach Ostwald[5]) wird das entstandene Ammoniumsalz mit Hilfe des Natriumhypobromits zersetzt und die entwickelte Stickstoffmenge im Azotometer gemessen. Die zweite, von Crocker[6]) mitgeteilte Methode gründet sich darauf, dass

[1]) Journ. Chem. Soc. **91**, 593 (1907).

[2]) Loc. cit. S. 952.

[3]) Ich habe Crockers Bestimmungen für die Hydrolysegeschwindigkeiten des Valeramids und Capronamids nicht aufgenommen, weil diese Stoffe offenbar nicht einheitlich, sondern Gemische aus verschiedenen Isoverbindungen waren.

[4]) Loc. cit. S. 607.

[5]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **27**, 5 (1883).

[6]) Journ. Chem. Soc. **91**, 594 (1907).

die elektrische Leitfähigkeit der Lösung sich im Laufe der Reaktion verändert. Dieses Verfahren erfordert eine ganz besonders sorgfältige Ausführung der Bestimmungen und verhältnismässig komplizierte Vorrichtungen; auch muss man im Besitz verhältnismässig grosser Mengen der zu untersuchenden Amide sein. Denn man hat hier die elektrischen Leitfähigkeiten solcher speziell bereiteten Lösungen einzeln zu bestimmen, welche eine bekannte Menge derselben Substanzen enthalten, die unter der Reaktion in der Lösung vorhanden sind[1]).

Namentlich wegen der zuletzt genannten Ursache war das Crockersche Verfahren nicht vorteilhaft für die Untersuchung der vorliegenden Ätheramide, deren einige schwer darzustellen sind. Da ausserdem die von Crocker erhaltenen Werte etwas von den nach Ostwalds Methode gewonnenen Werten Acrees und Nirdlingers[2]) abweichen, und es ungewiss war, welches Verfahren zuverlässigere Werte gab, so schien es mir vorteilhafter, nach einer Methode zu arbeiten, die bisher nicht bei der Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit der Amide zur Anwendung gekommen ist.

Menschutkin[3]) erwähnt, man könne durch Titrieren mit Natriumhydroxyd in einer wasserhaltigen Alkohollösung den Ammoniumsalzgehalt bestimmen, wenn Phenolphtalein als Indikator angewandt wird. Wir können dies folgendermassen verstehen: Wenn Natriumhydroxyd hinzugefügt wird, so wird anfangs Ammoniak frei gemacht. Der OH'-Gehalt der ammoniakalischen Alkohollösung ist nun offenbar so klein, dass die Lösung farblos bleibt. Erst nachdem kein Natriumhydroxyd mehr zur Abspaltung des Ammoniaks von seinem Salze nötig ist, oder wenn ungefähr die ganze Ammoniakmenge schon in Freiheit gesetzt ist, steigert sich der OH'-Gehalt in dem Masse, dass eine Farbenveränderung stattfinden kann. Aus der hinzugefügten Natriumhydroxydmenge lässt sich also die in der Lösung vorhandene Ammoniumsalzmenge direkt berechnen.

Infolge der Einwirkung der Säuren entsteht bei der Hydrolyse der Amide wie bekannt Ammoniumsalz, welches also auf diese Art äusserst einfach zu bestimmen wäre. Als aber Lösungen, die verschiedene

[1]) In gewissem Masse kann dieser Umstand auch das vorerwähnte analytische Verfahren beeinträchtigen. Ostwald bemerkt nämlich, dass ein Teil des Stickstoffs sich nicht aus der Flüssigkeit verflüchtigt und somit nicht in das Azotometer zur Messung gelangt. Diese Menge beruht darauf, wieviel Amid in der Lösung vorhanden ist (S. 175). Es müsste also die hieraus folgende Korrektion für alle Amide bestimmt werden, falls sie nämlich für verschiedene Amide verschieden gross ist.

[2]) Amer. Chem. Journ. **38**, 497 (1907).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 321 (1883).

Mengen von Ammoniumsalzen enthielten, titriert wurden, ergaben sich keine befriedigenden Resultate. Gewöhnlich erhielt ich zu wenig Ammoniumsalz; aber man konnte auch je nach dem Volumen der Lösung, dem Verhältnis der Alkohol- und Wassermengen zueinander, sowie je nach der Ammoniumsalzmenge auch zu viel erhalten.

Doch ist es möglich, die Einwirkung dieser verschiedenen Faktoren auf das Ergebnis der Analyse durch eine einfache Formel darzustellen, wo die vorhandenen Konstanten experimentell leicht bestimmbar sind.

Im folgenden will ich die Ableitung dieser Formel darlegen, weil es sich so zeigt, unter welchen Voraussetzungen sie zu Kraft besteht. Die Faktoren, welche theoretisch in Frage kommen, werde ich so vollständig wie möglich beachten. Wie wir später sehen werden, ist der Einfluss einiger Faktoren so gering, dass er bei den in diesem Zusammenhang auszuführenden Bestimmungen wegen der Versuchsfehler gar nicht sichtbar wird.

Am wichtigsten ist die Bestimmung der Einwirkung des Alkohols. Dabei muss man auf seiner Hut sein, weil die Alkoholyse noch nicht endgültig erklärt worden ist. Es wird allgemein angenommen, dass in wässerigen Alkohollösungen ein Gleichgewichtszustand zwischen Alkoholat und Hydroxyd besteht, welches durch die Gleichung:

$$\frac{[NaOC_2H_5][H_2O]}{[NaOH][C_2H_5OH]} = K_1 \qquad (1)$$

ausgedrückt werden kann, wenn es sich um Natriumalkoholat handelt. $[NaOC_2H_5]$, $[H_2O]$, $[NaOH]$ und $[C_2H_5OH]$ bezeichnen die Konzentrationen der betreffenden Substanzen in der Lösung. Doch hat man nicht feststellen können, in welchem Verhältnis das Hydroxyd und das Alkoholat in der Lösung zueinander sind, weshalb es sich nicht mit Bestimmtheit behaupten lässt, dass der Gleichgewichtszustand durch die Gleichung (1) ausgedrückt werden kann. So äussert Tubandt[1]), man könne annehmen, dass das Natrium hier weder als Hydroxyd, noch als Alkoholat vorhanden sei, sondern sich mit irgend einem Wasseralkoholkomplex verbunden habe. Doch ist das Vorhandensein eines Wasseralkoholkomplexes nicht endgültig bewiesen worden[2]).

Diese Ungewissheit ist jedoch auf eine einfache Art, die auch sonst die Ableitung der Formel erleichtert, zu vermeiden. Man kann $[C_2H_5OH]$ und $[H_2O]$ als konstant betrachten, indem man das Verhältnis des Alkohols zum Wasser und das Volumen der Lösung beim Titrieren stets für unveränderlich hält. Offenbar darf das Volumen verhältnis-

[1]) Lieb. Ann. **354**, 290 (1907).

[2]) Vgl. Svante Arrhenius, Theorien der Chemie 1909, S. 24ff.

mässig viel variieren, namentlich wenn Alkohol und Wasser im Vergleich zu den übrigen Stoffen reichlich vorhanden sind.

Jetzt ist es ein leichtes, die Konzentration der Stoffe, die sich beim Eintritt der Farbenveränderung in der Lösung befinden, zu bestimmen. Die OH'-Konzentration ist stets die gleiche[1]), so auch die $NaOH$-Konzentration, weil im Vergleich dazu reichlich Natriumsalz in der Lösung vorhanden ist. Wir schreiben daher:

$$[NaOH] = a_1. \tag{2}$$

Die Konzentration des Natriumalkoholats[2]) ist abhängig vom Alkohol-, Wasser- und Natriumhydroxydgehalt, der dem oben Gesagten gemäss unveränderlich ist. Demnach kann auch:

$$[NaOC_2H_5] = a_2 \tag{3}$$

unter den vorerwähnten Bedingungen als konstant betrachtet werden. Wie wir bei der Konstantenbestimmung sehen werden, sind a_1 und a_2 so klein, dass das analytische Verfahren nichts an seiner Präzision einbüsst, wenn ihre Werte auch etwas schwanken würden, da beide nur als additive Termen in der Schlussformel vorkommen.

Was das Ammoniumhydroxyd betrifft, so können wir vermuten, dass es sich zum Alkohol ebenso wie das Natriumhydroxyd verhält[3]). Da $[H_2O]$ und $[C_2H_5OH]$ unveränderlich sind, ergibt sich, wenn wir das Ammoniumalkoholat in derselben Weise wie vorher das Natriumalkoholat verzeichnen:

$$[NH_4OC_2H_5] = k_2[NH_4OH]^4). \tag{4}$$

In diesem Zusammenhang ist noch die NH_3-Menge auszudrücken:

$$[NH_3] = k_3[NH_4OH]; \tag{5}$$

die Konzentration des Wassers wird auch hierbei als unveränderlich angesehen.

Enthält die zu analysierende Substanz A g-Äquivalente Ammoniumsalz, und werden beim Titrieren X g-Äquivalente Natriumhydroxyd hinzugefügt, so erhalten wir, wenn das Volumen der Lösung am Schlusse der Titration c ccm beträgt:

---

[1]) Vgl. z. B. Thiel, der Stand der Indikatorenfrage 1911, S. 21.

[2]) Ich nenne die Alkoholverbindung des Natriums einfachheitshalber Alkoholat, welches sie am wahrscheinlichsten ist. Die folgende Darstellung verändert sich nicht, auch wenn Natrium im Gleichgewichtszustande z. B. mit einem Wasseralkoholkomplex verbunden wäre.

[3]) Vgl. Tubandt, Lieb. Ann. **389**, 87 (1905).

[4]) Bildet sich kein Ammoniumalkoholat, so ist in die Schlussformel $k_2 = 0$ zu setzen.

$$\left.\begin{aligned}\frac{A}{c}\cdot 10^3 &= [NH_4OH]+[NH_4OC_2H_5]+[NH_3]+NH_4^{\cdot}]\\ &= [NH_4OH](1+k_2+k_3)+[NH_4^{\cdot}],\\ \frac{X}{c}\cdot 10^3 &= [NaOH]+[NaOC_2H_5]+[NH_4OH]+[NH_4OC_2H_5]\\ &\quad +[NH_3]+[OH']\\ &= a_1+a_2+[NH_4OH](1+k_2+k_3)+[OH'].\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Werden von diesen Gleichungen $[NH_4^{\cdot}]$ und $[NH_4OH]$ eliminiert, und die erhaltenen Werte in die Gleichung:

$$\frac{[NH_4^{\cdot}][OH']}{[NH_4OH]} = k_1 \quad (7)$$

gebracht, so erhalten wir schliesslich:

$$\left.\begin{aligned}A &= X+b_1X-b_2c\,.\,10^{-3}\\ b_1 &= \frac{K_2}{[OH']}\\ b_2 &= \left(1+\frac{K_2}{[OH']}\right)(a_1+a_2+[OH'])\\ K_2 &= \frac{k_1}{1+k_2+k_3}.\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Die Koeffizienten b_1 und b_2 sind dem Obenstehenden gemäss konstant unter der Voraussetzung, dass das Volumen der Lösung und das Verhältnis des Wassers zum Alkohol beim Eintritt der Farbenveränderung stets gleich bleiben.

Zur Bestimmung der Konstanten müssen Lösungen titriert werden, welche bekannte Mengen von Ammoniumsalzen enthalten. Dann haben A, X und c bekannte Werte. Die Konstanten b_1 und b_2 lassen sich leicht berechnen, da die Gleichung in betreff derselben linear ist.

Ist die Ammoniumsalzlösung sauer, wie es in den später anzuführenden Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit der Fall war, so ist von der hinzugefügten Natriumhydroxydäquivalentmenge so viel in Abzug zu bringen, als zu der Neutralisation der Lösung verbraucht wird, um X zu erhalten. Die Gleichungen (8) verbleiben dieselben.

Die mit diesem Verfahren zu erreichende Präzision beim Analysieren der Ammoniumsalzlösungen beruht in erster Reihe auf dem Verhältnis der Wassermenge zum Alkohol, welches den Wert der Koeffizienten ansehnlich beeinflusst. Je grösser diese Koeffizienten sind, desto geringere Schwankungen derselben verursachen einen bedeutenden Fehler im Analysenergebnis. Vom analytischen Standpunkte aus ist es daher am vorteilhaftesten, dass die Werte der Koeffizienten so klein

wie möglich sind, obwohl sie anderseits verhältnismässig um so genauer bestimmt werden können, je grösser sie sind.

Ehe ich zur Besprechung der experimentellen Bestimmung der Konstanten übergehe, will ich ein vom obenstehenden etwas abweichendes analytisches Verfahren anführen, womit etwas genauere Werte erzielt werden können.

Das Stattfinden der Farbenveränderung war namentlich in den konzentriertern Ammoniumsalzlösungen schwer genau wahrzunehmen. Erst zeigte sich eine schwache Rötung, die anfangs fast unverändert verblieb, trotzdem mehr Natriumhydroxyd hinzugefügt wurde. Erst, als noch etwas mehr Natriumhydroxyd hinzugekommen war, begann die Farbenstärke, wieder rasch zuzunehmen.

In der Hoffnung, dass die erste undeutliche Rötung verschwinden würde, wenn irgend eine komplementfarbene Verbindung hinzukäme, wurde die Lösung beim Titrieren mit etwas Uranylnitrat versetzt. Und hier trat, wie erwartet, die Farbenveränderung später ein, als in der nicht mit Uranylnitrat versetzten Lösung. Doch konnte die vermutete Ursache hier wenigstens nicht allein wirken. Erstens war die Wirkung des Uranylsalzes zu gross, um nur vom Verhalten der Komplementfarben zueinander herzurühren. Und es zeigte sich dieselbe Wirkung, wenn Lackmus statt des Phenolphtaleins als Indikator gebraucht wurde. Auch die Werte der in der Formel verzeichneten Konstanten entsprechen, wie wir bald erfahren werden, nicht dieser Annahme.

Es ist statt dessen sehr natürlich, dass das Uranylsalz ebenso wirkt, wie oben über das Ammoniumsalz berichtet worden ist. Es bildet sich demnach eine schlecht dissociierbare Uranylhydroxydverbindung, zu deren Entstehung Natriumhydroxyd verbraucht wird. Ferner ist zu erwähnen, dass sich gegen das Ende der Titration ein voluminöser Niederschlag — vielleicht Natriumdiuranat, $Na_2U_2O_7$[1]) — bildete, weshalb offenbar auch Natriumhydroxyd verbraucht wird.

Die Formel zur Bestimmung der Ammoniumsalze in dem Falle, dass Uranylnitrat hinzugefügt wird, sieht ebenso aus wie die auf S. 171 mitgeteilte, unter der Bedingung, dass stets eine gleich grosse Uranylsalzmenge zur Anwendung kommt, und das Volumen der Lösung und das Verhältnis des Wassers zum Alkohol immer unverändert beibehalten werden. Bei der Ableitung der Formel muss im rechten Gliede der spätern Gleichung (6) ein Term beigefügt werden, welcher aussagt, von welcher Normalität die Mischung nach beendigter Titrierung in bezug auf das Natriumhydroxyd ist, welches wegen des Uranylsalzes ver-

[1]) Vgl. z. B. Dammer, Handbuch d. anorgan. Chemie III, S. 698 (1893).

braucht worden ist. Wir wollen diesen Term mit b bezeichnen. So erhält man eine Formel, die nur in bezug auf den Koeffizienten b_2 von der Formel (8) abweicht, welcher Koeffizient in diesem Fall folgendes Aussehen hat:

$$b'_2 = \left(1 + \frac{K_2}{[OH']}\right)(a_1 + a_2 + b + [OH']). \qquad (9)$$

Wir wollen im folgenden die Koeffizienten mit b'_1 und b'_2 bezeichnen, falls Uranylsalz hinzugegeben worden ist. Was die Bestimmung dieser Koeffizienten und ihr Bestehenbleiben als Konstanten anbetrifft, so haben wir das zu wiederholen, was auf S. 171 erwähnt worden ist.

Wäre die zuerst angenommene Hypothese über die Wirkung des Uranylsalzes richtig, so hätten die Formeln in beiden Fällen das gleiche Aussehen. Ihr Unterschied hinge nur ab vom $[OH']$-Werte, welcher bei Hinzufügung von Uranylnitrat grösser sein müsste. Dieser Unterschied ginge sowohl aus b_1 als b_2 dadurch hervor, dass bei der Verwendung von Uranylsalz b_1 kleiner und b_2 grösser wäre, als wenn kein Uranylsalz hinzugefügt würde. Wirkt dagegen das Uranylsalz so, wie bei der Ableitung der Formel angenommen wurde, so tritt der Unterschied nach dem oben Gesagten nur im Werte des Koeffizienten b_2 hervor. Und wir erhalten tatsächlich bei der Bestimmung der Konstanten für b_1 in beiden Fällen entsprechende Werte, während die Werte des Koeffizienten b_2 bedeutend voneinander abweichen.

Es kann unnütz scheinen, überhaupt Uranylnitrat hinzuzufügen, wenn seine Wirkung ausschliesslich eine solche ist, wie oben dargelegt wurde. Aber nach den durchgeführten Versuchen zu schliessen, erhält man beim Titrieren genauere Werte, wenn Uranylsalz zugegeben wird. Die Farbenveränderung ist dann deutlicher wahrnehmbar. Als Veränderungspunkt wurde der Moment betrachtet, als die Lösung deutliche Rotfärbung annahm. Anfangs wurde nämlich die Farbe bräunlich, besonders wenn die Lösung viel Ammoniumsalze enthielt. Erst als reichlicher Natriumhydroxyd hinzugefügt wurde, zeigte sich beinahe plötzlich ein deutlicher roter Farbenton, welche Veränderung leicht bemerkbar war. Die vorherige Braunfärbung trägt ihrerseits zur Präzision der analytischen Methode bei, weil sie zeigt, wann man auf seiner Hut sein muss. Wenn saure Ammoniumsalzlösungen zu analysieren sind, wird die Ausführung der Analyse zugleich dadurch erleichtert, dass die Lösung als sauer fast farblos ist, obwohl sie Uranylsalz enthält, während sie dagegen eine gelbe Färbung annimmt, sobald die Säure neutralisiert wird.

Wegen dieser die Ausführung der Analyse erleichternden Vorzüge kann man bei der Analysierung der Ammoniumsalze das Uranylsalz verwenden. Die meisten der später angeführten reaktionskinetischen Bestimmungen sind jedoch ohne Uranylsalz ausgeführt worden, weil das Verfahren dann bedeutend einfacher, und die Präzision nicht nennenswert schlechter ist.

2.

Als Titrierflüssigkeit kam eine ca. 0·1-norm. Natriumhydroxyd-Alkohollösung zur Anwendung, deren Titer möglichst oft entweder mit Bernsteinsäure oder Oxalsäure bestimmt wurde. Die Lösung wurde durch Auflösen von 2·3 g Natrium in einem Liter 96%igem Alkohol bereitet.

Ich will zuerst über die Bestimmung der Konstanten in dem Falle, dass Uranylnitrat hinzugefügt wurde, berichten. Es wurden mit Chlorwasserstoff angesäuerte Ammoniumchloridlösungen von bekanntem Säure- und Ammoniumsalzgehalt titriert. Die Lösungen waren in bezug auf Säure und Ammoniumsalz von solcher Konzentration, dass etwa 10 ccm Natriumhydroxydlösung einem Kubikzentimeter Lösung entsprachen. Hierbei wurden, wie später bei allen Bestimmungen, 2 ccm Flüssigkeit benutzt. Es wurde 0·63 ccm etwa 1%iges Uranylnitrat — 1·999 g auf 200 ccm Lösung — hinzugefügt. So war ohne weitere Anstalten das Verhältnis des Alkohols zum Wasser etwa 7·5 und das Volumen der Lösung 22 ccm während sonst so viel Alkohol hinzugegeben werden musste, dass diese Zahlen in allen Versuchen von der genannten Grösse waren.

Bei der Bestimmung der Konstanten vermied ich eine derartige Massnahme, um mit Hilfe eigens zu dem Zweck ausgeführter Versuche zu ermitteln, ob der besondere Zusatz von Alkohol irgendwie das Analysenergebnis beeinflussen würde.

Die beim Titrieren erzielten Werte wurden in die erste der Gleichungen (8) gesetzt und die Werte der Koeffizienten nach Gauss durch das Suchen des kleinsten Quadrats berechnet. So wurden folgende Werte für die Konstanten erhalten:

$$\left.\begin{aligned} b'_1 &= 1{\cdot}927 \,.\, 10^{-2} \\ b'_2 &= 1{\cdot}764 \,.\, 10^{-3} \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, welche Werte beim Titrieren erhalten wurden, und wieviel die nach der Formel berechneten Ammoniumsalzmengen von den in der Lösung gefundenen abweichen. Die Ammoniumsalzmenge ist nach der Formel (8) leicht zu berechnen.

Die in der Tabelle vorkommenden Buchstaben bedeuten:

B = in 2 ccm Analysenflüssigkeit vorhandene HCl-g-Äquivalentmenge,
a = hinzugefügte $NaOH$-Lösung in Kubikzentimeter,
n = Normalität der $NaOH$-Lösung,
c = Volumen der Lösung in Kubikzentimeter nach beendeter Titration,
X = $NaOH$-g-Äquivalentmenge — HCl-g-Äquivalentmenge,
A = in 2 ccm Analysenflüssigkeit vorhandene NH_4Cl-g-Äquivalentmenge,
A (ber.) = formelgemäss in 2 ccm Analysenflüssigkeit vorhandene NH_4Cl-g-Äquivalentmenge.

Tabelle 1.

$B.10^3$	a	n	c	$X.10^3$	$A.10^3$	$X.10^3$(ber.)
1·4089	19·20	0·10275	21·8	0·5639	0·5335	0·5363
1·3158	18·92	0·10369	21·6	0·6461	0·6219	0·6205
1·3158	18·97	0·10343	21·6	0·6463	0·6219	0·6207
0·9876	18·77	0·10329	21·4	0·9511	0·9325	0·9310
0·6557	18·45	0·10369	21·1	1·2605	1·2467	1·2473

In der folgenden Tabelle werden die Bestimmungen mitgeteilt, welche ausgeführt wurden, um zu erfahren, welchen Einfluss der Zusatz von Alkohol auf das Analysenergebnis ausübt.

Tabelle 2.

a	n	c	$X.10^3$	$A.10^3$	$A.10^3$ (ber.)
5·30	0·09973	21·56	0·5286	0·5000	0·5008
5·29	0·09973	21·55	0·5276	0·5000	0·4998
2·87	0·09842	22·00	0·2825	0·2500	0·2491

Keine Wirkung ist bemerkbar; also braucht dieser Umstand bei den später mitgeteilten Bestimmungen nicht beachtet zu werden, namentlich weil dort weniger Alkohol als hier hinzugesetzt worden ist, nämlich 5—10 ccm.

Ich habe die Chlorwasserstoffsäure- und Ammoniumsalzkonzentrationen gewechselt, um zu sehen, ob die Koeffizienten trotzdem unverändert bleiben, wie theoretisch zu erwarten ist. Und es zeigt sich wirklich, dass man Werte erhält, deren Abweichung von den richtigen ($\pm$ 0·001) im allgemeinen nicht die Ablesungsfehler der Bürettenskala übersteigt.

Der Gleichung (9) gemäss kann aus dem erhaltenen b'_2-Werte der Wert des Ausdrucks: $\left(1+\frac{K_2}{[OH']}\right)(a_1+a_2+[OH'])$, also der Wert des Koeffizienten b_2 in dem Falle, dass kein Uranylnitrat hinzugefügt wird, berechnet werden, nachdem zuerst der Wert des b bestimmt worden ist. Diese Bestimmung ist leicht auszuführen. Wenn nämlich z. B. Chlorwasserstoffsäure mit Natriumhydroxyd titriert wird, sowohl mit

als ohne Hinzufügung von Uranylnitrat, ist aus dem Unterschiede direkt zu ersehen, wieviel Natriumhydroxyd wegen des Uranylsalzes verbraucht wird. Wird diese äquivalente Natriumhydroxydmenge durch das schliessliche Volumen der Lösung dividiert, so erhält man b. In den ausgeführten Versuchen verbrauchte die Chlorwasserstoffsäure zu ihrer Neutralisation ohne Uranylsalz 9·53 ccm und mit Uranylsalz 9·90 ccm 0·1046-norm. Natriumhydroxyd. Folglich ist, da das schliessliche Volumen der Lösung 23·5 ccm betrug, der Wert des b $(1{\cdot}65 \pm 0{\cdot}05)10^{-3}$, wenn beim Ablesen der Bürettenskala 0·01 ccm für den grössten Fehler gehalten wird. Hieraus ergibt sich den Gleichungen (8) und (9) gemäss, wenn bei der Berechnung die Werte (10) angewandt werden:

$$\left.\begin{aligned} 1{\cdot}02\, b_2 + (1{\cdot}68 \pm 0{\cdot}05)\, 10^{-3} &= 1{\cdot}764 \,.\, 10^{-3} \\ b_2 &= (0{\cdot}8 \pm 0{\cdot}5)\, 10^{-4}\,. \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Demnach wird die Wirkung des Koeffizienten b_2 im Analysenergebnis nur wenig über die Ablesungsfehler der Skala hinaus sichtbar, falls nämlich das Volumen der Lösung wie in den ausgeführten Bestimmungen etwa 20 ccm beträgt. So verhält es sich auch, wie wir bald sehen werden.

Um die Konstanten b_1 und b_2 zu bestimmen, titrierte ich 0,5-, 0·25- und 0·125-norm. Ammoniumchloridlösungen[1]). Ich fügte jedesmal Alkohol hinzu, so dass nach beendeter Titration etwa zehnmal soviel Alkohol als Wasser vorhanden war, und das Volumen der Lösung ca. 20 ccm ausmachte. Wenn b_1 und b_2 durch die beim Titrieren erzielten Werte bestimmt werden, so erhält man für b_2 aus einigen Versuchen positive, aus andern negative Zahlenwerte, deren Grösse sich ganz innerhalb der Grenze der Ablesungsfehler hält, wie nach dem vorerwähnten zu erwarten war. Deshalb können wir den Wert von b_2 in diesem Fall gleich Null setzen, wodurch die beim Analysieren anzuwendende Formel noch einfacher wird. Es muss zu der Natriumhydroxydäquivalentmenge, welche beim Titrieren über die Neutralisation der Säure hinaus verbraucht wird, eine gewisse Prozentzahl gefügt werden, deren Grösse vom Koeffizienten b_1 abhängt. Bei ihrer Bestimmung besteht selbstverständlich noch die Gleichung (8), wenn der Term $b_2 c \,.\, 10^{-3}$ weggelassen wird. Die Titration ergab (vgl. Tabelle 3):

$$b_1 = 1{\cdot}923 \,.\, 10^{-2}\,. \qquad (12)$$

Bevor ich die Analysenmethode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten anzuwenden begann, versuchte ich, in welcher Weise

[1]) Beim Titrieren ohne Uranylnitrat notierte ich die Stelle, wo die erste schwache Rotfärbung sichtbar wurde. Vgl. S. 172.

Tabelle 3.

a	n	c	$X.10^3$	$A.10^3$	$A.10^3$ (ber.)
2·49	0·09842	20·99	0·2451	0·2500	0·2498
4·90	0·09973	20·90	0·4887	0·5000	0·4981
4·93	0·09973	20·93	0·4917	0·5000	0·5012
9·57	0·10408	21·60	0·996	1·013	1·015

die Zufügung verschiedener Amide auf das Analysenergebnis einwirkt. Es ist nämlich anzunehmen, dass das Amid namentlich in sauren Lösungen so schnell hydrolysiert wird, dass sich während der Titration eine ansehnliche Menge von Ammoniumsalzen bildet. Das war aber nicht der Fall. Denn das Hinzufügen verschiedener Amide wirkte in keiner Richtung einerlei, ob langsam oder schnell titriert wurde. Doch ist es vorsichtiger, bei den eigentlichen Bestimmungen so rasch wie möglich Natriumhydroxyd hinzuzufügen, bis die Lösung neutralisiert wird, welches leicht ausführbar ist, da man den Säuregehalt der Lösung kennt.

In den vorherigen Versuchen ist ausschliesslich Ammoniumchlorid und nicht etwa Ammoniumacetat zur Anwendung gekommen, weil die Bestimmung der Konstanten aus praktischen Gründen so sicherer und leichter ausführbar ist. Es lässt sich vermuten, dass die Essigsäure eine so schwache Säure ist, dass es nicht möglich ist, sie in alkoholischer Lösung zu titrieren, und dass also das Ammoniumacetat auf solche Weise nicht ohne Korrektion bestimmt werden kann. Dieses hängt davon ab, in welchem Masse Alkohol auf Natriumacetat zersetzend einwirkt, weshalb man wegen der sogenannten Alkoholyse mit dem oben beschriebenen Verfahren zu wenig Ammoniumsalz erhielte. Tubandt[1]) hat jedoch nachgewiesen, dass Alkohol nicht in nennenswertem Grade auf Natriumacetat zersetzend einwirkt, weshalb in dieser Beziehung keine Schwierigkeiten zu befürchten sind.

Um darzulegen, dass es sich wirklich so verhält, und dass das analytische Verfahren auch sonst für die Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeiten geeignet ist, wurde die Geschwindigkeit der Acetamidhydrolyse bei 42·0 und 65·0° bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 4, 5, 6 und 7. Die Ausführung der Versuche fand in der auf S. 180 mitgeteilten Weise statt. Doch ist zu erwähnen, dass beim Bestimmen der Reaktionsgeschwindigkeit mit 1-normalen Lösungen bei 42·0° weder das Verhältnis des Alkohols zum Wasser, noch das Volumen der Lösung beim Titrieren unverändert beibehalten wurde, wie dieses auch aus den Tabellen hervorgeht. Die ursprüngliche

[1]) Lieb. Ann. **339**, 79 (1905).

Konzentration der Lösung wurde in diesen beiden Fällen auf Grund der ersten Titrationen graphisch bestimmt, während diese Bestimmung in den andern Fällen durch Titrieren geschah. — Ich will die Bemerkung vorausschicken, dass bei der Berechnung des Mittelwertes der Konstanten nur diejenigen Bestimmungen mitgezählt wurden, die ausgeführt waren, ehe die Reaktion zur Hälfte vorgeschritten war. Denn von da an beginnt der Wert der Konstante offenbar aus sekundären Gründen zuzunehmen[1]). In den Tabellen sind diese Konstanten in Klammern angegeben. Die Bedeutung der Buchstaben ist S. 182 erwähnt.

Tabelle 4.

(Acetamid).

$T = 42{\cdot}0°$; $A = 0{\cdot}8496$; $B = 0{\cdot}9320$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
16	19·25	0·10175	21·87	0·0946	0·0289	2·34	Mit Uranylnitrat. 2·6023 g Acetamid. 49·15 ccm 0·9833-norm. *HCl*-Lösung. Graphisch bestimmt entsprechen zu Beginn der Reaktion 2 ccm Lösung 18·7 ccm 0·10175-norm. *NaOH*-Lösung, wenn Uranylnitrat hinzugefügt wird.
57	20·45	0·10175	23·08	0·2167	0·0901	2·20	
71	20·90	0·10175	23·53	0·2624	0·1130	2·28	
337	26·03	0·10175	28·66	0·7844	0·3745	2·38	

$K.10^3 = 2{\cdot}30$.

Tabelle 5.

(Acetamid).

$T = 42{\cdot}0°$; $A = 0{\cdot}8791$; $B = 0{\cdot}9357$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Bemerkungen
67·5	20·85	0·1022	23·48	0·2594	0·1115	2·28	Mit Uranylnitrat. 2·6885 g Acetamid 49·10 ccm 0·9864-norm. *HCl*-Lösung. Die Konzentration der Flüssigkeit zu Beginn des Versuchs wurde auf Grund der vorhergehenden Bestimmung festgestellt.
92·3	21·53	0·1022	24·16	0·3289	0·1463	2·29	
115·5	22·02	0·1022	24·65	0·3790	0·1714	2·22	
137	22·51	0·1022	25·14	0·4291	0·1965	2·21	
177	23·59	0·1022	26·22	0·5395	0·2518	2·38	
204·7	24·12	0·1022	26·75	0·5936	0·2789	2·37	
245·5	24·89	0·1022	27·52	0·6723	0·3184	2·41	

$K.10^3 = 2{\cdot}31$.

Acree und Nirdlinger bestimmten bei 65·0° die Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten des Acetamids unter der Einwirkung der Säuren bei wechselnder Konzentration der Lösung. Als die Lösungen sowohl in bezug auf Chlorwasserstoffsäure als auf Amid 0·166-, 0·333-, 0·666- und 1·333-normal waren, betrug $K.10^3$ 30·0, 24·8, 22·8 (23·1) und

[1]) Vgl. z. B. Acree, loc. cit. S. 495 und Crocker, loc. cit. S. 596.

Tabelle 6.

(Acetamid).

$T = 42{\cdot}0^0$; $A = 0{\cdot}4791$; $B = 0{\cdot}4860$.

t	a	n	c	$X \cdot 10^3$	x	$K \cdot 10^3$	Anmerkungen
113	11·10	0·09884	21·60	0·1251	0·0638	2·96	Ohne Uranylnitrat, ausgenommen die zwei letzten, die unter Hinzufügung von Uranylnitrat ausgeführt wurden, weil die Farbenveränderung sonst nicht mehr deutlich genug zu sehen war. 1·7288 g Amid. 59·27 ccm 0·50109-norm. *HCl*-Lösung. Zu Beginn entsprachen 2 ccm Lösung 9·83 ccm 0·09888-norm. *NaOH*-Lösung.
190	11·76	0·09900	21·76	0·1923	0·0980	2·78	
426	13·35	0·09904	21·85	0·3502	0·1784	2·85	
1435	16·19	0·09934	21·19	0·6343	0·3243	(2·96)	
1464	16·67	0·09934	21·80	0·6840	0·3294	(3·04)	
1639	17·01	0·09864	21·89	0·7060	0·3405	(3·03)	

$K \cdot 10^3 = 2{\cdot}81$.

Tabelle 7.

(Acetamid.)

$T = 65{\cdot}0^0$; $A = 0{\cdot}5027$; $B = 0{\cdot}4804$.

t	a	n	c	$X \cdot 10^3$	x	$K \cdot 10^3$	Anmerkungen
45	12·80	0·10160	23·30	0·3397	0·1731	24·5	Ohne Uranylnitrat. 1·5477 g Amid. 50 ccm 0·50109-norm. *HCl*-Lösung. Die nach der vorhergehenden Bestimmung berechnete Anfangskonzentration wurde auf $65{\cdot}0^0$ in demselben Verhältnis wie das Wasser sich erweitert reduziert.
79	14·06	0·10160	23·06	0·4677	0·2384	24·2	
106	14·69	0·10173	20·69	0·5337	0·2720	23·7	

$K \cdot 10^3 = 24{\cdot}1$.

20·2[1]). Der Zahlenwert 24·1, welcher beim Arbeiten mit einer 0·5-norm. Lösung erhalten wurde, passt sich diesen an. Crocker[2]) führte die Bestimmungen mit 0·25-norm. Lösungen bei Temperaturen von 63·2, 70·3 und $80{\cdot}7^0$ aus und erhielt für die Konstanten die Werte 20·15, 36·61 und 79·75, wenn die Dissociation der Chlorwasserstoffsäure nicht mit in die Rechnung genommen wird[3]). Mit Hilfe dieser Zahlenwerte lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei $65{\cdot}0^0$ graphisch bestimmen. So erhielt ich 23·7.

Zählt man die infolge der Einwirkung der Wärme stattfindende Erweiterung des Lösungsvolumens mit, welche Crocker bei seiner Be-

[1]) Loc. cit. S. 498—500 und 506.

[2]) Loc. cit. S. 598 und 605.

[3]) Vgl. S. 181.

rechnung des Konstantenwertes offenbar ausser acht gelassen hat, erhält man die Konstante 24·2, unter der Annahme, dass sich das Volumen in derselben Proportion ausdehnt wie das Wasser, und dass die Lösungen bei einer Temperatur von 20° bereitet sind. Dieser Zahlenwert ist etwas kleiner als der von Acree und Nirdlinger beim Arbeiten mit einer 0·333-norm. Lösung gewonnene Wert (24·8), obwohl er grösser sein müsste, da Crocker seine Bestimmungen mit 0·25-norm. Lösung durchführte. Denn der Wert der K ist um so grösser, je verdünnter die Lösung ist.

Bei 42·0° hat bisher nur Crocker die Geschwindigkeit der Acetamidhydrolyse bestimmt und, wenn die Dissociation nicht mitgezählt wird, mit 1-norm. Lösung für die Konstante den Wert 2·08 erhalten. Wir erhielten oben mit 0·9-norm. Lösung 2·30 (2·31). Also ist der von Crocker erzielte Wert auch in diesem Fall etwas kleiner. Der Unterschied zwischen diesen Bestimmungen wird dadurch etwas vermindert, dass der Wert der K um so grösser wird, je verdünnter die Lösung ist. Beim Arbeiten mit ca. 1-norm. Lösungen übt jedoch dieser Umstand nach Acrees und Nirdlingers Bestimmungen keinen so grossen Einfluss aus, wie der obenerwähnte Unterschied es bedingen würde. Die Wirkung der Temperatur auf das Volumen der Lösung kann bei 42·0° ausser acht gelassen werden.

Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeiten.

1.

Die Bestimmungen wurden ausgeführt bei 42·0° im Thermostat unter Benutzung eines Toluolthermoregulators nach Ostwald. Der Thermostat hielt sich innerhalb 0·1° konstant bei der resp. Temperatur. Die Substanz befand sich gewöhnlich während der Ausführung der Bestimmung in einer etwa 100 ccm fassenden aus „Jenaer" Glas verfertigten Erlenmeyerflasche. War wenig Stoff vorhanden, so bediente ich mich einer Reagensröhre aus „Jenaer" Glas. Beide wurden durch einen Kautschukpfropf verschlossen, der mit einem Glasrohr versehen war, durch welches die Proben während der Reaktion auspipettiert wurden. Das Glasrohr war verschlossen mit einem Kautschukpfropfen.

Die Mischung, deren Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen war, wurde auf folgende Weise dargestellt. Man hielt eine bekannte Chlorwasserstoffmenge so lange im Thermostat, bis sie die Temperatur desselben innehatte. Dann wurde ungefähr die äquivalente Menge trocknen Amids dazugetan. Alle Amide lösten sich äusserst schnell in Wasser,

so dass die zur Lösung erforderliche Zeit nicht über die Versuchsfehler hinaus wirken konnte.

Sobald sich das Amid gelöst hatte, und die Lösung sorgfältig gemischt worden war, wurde eine Probe von 2 ccm entnommen und titriert. Dieselbe legte dar, wieviel das Volumen der Lösung sich durch den Einfluss der Amidauflösung und der Wärme verändert. Beim Berechnen wurde der so gewonnene Titerwert benutzt, welcher also aussagt, von welcher Normalität die Lösung beim Beginn der Reaktion war.

Die untersuchten Amide waren verhältnismässig hygroskopisch, weshalb ihr Gewicht während des Wägens ein wenig zunahm. Darum hielt ich sie stets nach dem ersten Wägen im Exsikkator über Schwefelsäure, bis das Gewicht unverändert verblieb. Auch die übrige Zeit wurden sie im Exsikkator aufbewahrt.

Bei der Ausrechnung wurde die Dissociation der Chlorwasserstoffsäure ausser acht gelassen. Es ist aber leicht, aus den erhaltenen Konstantenwerten ihre Werte in dem Falle, dass die Dissociation mitgerechnet wird, zu berechnen. Denn da das Dissociationsverhältnis der Chlorwasserstoffsäure α wegen der isohydrischen Verhältnisse während der Bestimmung unverändert bleibt, erhält man[1]):

$$K = \alpha k, \qquad (1)$$

wo K die Geschwindigkeitskonstante bezeichnet, falls die Dissociation nicht beachtet wird, und k ihren Wert für den Fall, dass die Dissociation mitgezählt wurde.

Beim Berechnen der Konstanten bediente ich mich statt der gebräuchlichen Gleichung:

$$\frac{1}{t(A-B)} ln \frac{(A-x)B}{(B-x)A} = K,$$

einer Formel, die mit Leichtigkeit von dieser abgeleitet werden kann:

$$\frac{1}{t} \frac{xA}{(A-x)} \left\{1 + \frac{(A-B)(2A-x)}{2A(A-x)}\right\} = K^2).$$

Bei der Berechnung des Mittelwerts der Konstanten sind die letzten Bestimmungen nicht mitgenommen worden. Denn die Geschwindigkeitskonstante verbleibt hier nicht mehr unverändert, sondern steigt aus sekundären Gründen, wie schon oben bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des Acetamids erwähnt wurde. Es ist aus den Tabellen zu ersehen, dass eine bedeutende Steigerung erst dann be-

[1]) Crocker, loc. cit. S. 597 und 604.

[2]) Vgl. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 115 (1887).

ginnt, wenn die Reaktion zur Hälfte vorgeschritten ist. Man tut deshalb besser, die von dort an ausgeführten Bestimmungen beim Ausrechnen des Mittelwerts wegzulassen, wenn man miteinander vergleichbare Zahlenwerte zu erhalten wünscht.

2.

Im folgenden teile ich die Bestimmungsergebnisse mit. In jeder Tabelle steht erwähnt, ob die Titration unter Anwendung des Uranylsalzes oder ohne dasselbe ausgeführt wurde. Ausser der Konzentration der Lösung hinsichtlich des Amids und der Chlorwasserstoffsäure führe ich noch an, wieviel Chlorwasserstoffsäure und Amid die ganze Lösung enthielt, und wieviel Natriumhydroxydlösung im Beginn der Reaktion 2 ccm Lösung entsprach.

Bedeutung der in den Tabellen stehenden Buchstaben:

T = Temperatur des Thermostaten.
A = Amidgehalt der Lösung pro Liter in g-Äquivalenten.
B = *HCl*- „ „ „ „ „ „ „ „
t = Zeitangabe in Minuten.
a = beim Titrieren hinzugefügte *NaOH*-Menge in ccm.
n = Normalität der *NaOH*-Lösung.
X = Über *HCl* hinzugesetzte *NaOH*-Äquivalentenmenge.
c = Volumen der Titrierlösung nach beendeter Titration.
x = Ammoniumacetatgehalt der wässerigen Lösung pro Liter in Grammäquivalenten.

Methoxyacetamid, $CH_3O.CH_2.CO.NH_2$.

Wurde aus Methoxyessigsäuremethylester durch Einwirkung von Ammoniak in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur dargestellt. Diese Methode ist hier bei allen α- und β-Verbindungen zur Anwendung gebracht. Schmelzpunkt 96·5°.

Tabelle 8.

$T = 42{\cdot}0°$; $A = 0{\cdot}4810$; $B = 0{\cdot}4787$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
206	11·70	0·10184	20·20	0·2342	0·1194	3·35	Ohne Uranylnitrat. 2·1439 g Amid.
312	12·49	0·10142	20·20	0·3094	0·1577	3·27	48·45 ccm 0·49442-norm. *HCl*-Lö-
470	13·42	0·10142	20·42	0·4038	0·2058	3·33	sung. Im Beginn entsprachen 2 ccm
650	14·17	0·10184	20·19	0·4858	0·2475	3·41	Lösung 9·40 ccm 0·10184-norm. *NaOH*-Lösung.

$K.10^3 = 3{\cdot}34$.

Äthoxyacetamid, $C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2$.

Dargestellt aus Äthoxyessigsäureäthylester. Schmelzpunkt 81·5°.

Tabelle 9.

$T = 42·0°$; $A = 0·4885$; $B = 0·4768$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
139	11·05	0·10456	22·68	0·2018	0·0828	3·08	Mit Uranylnitrat. 2·6324 g Amid.
264	12·12	0·10456	22·75	0·3137	0·1398	3·20	50 ccm 0·49849-n. *HCl*-Lösung. Im
329	12·54	0·10456	22·67	0·3576	0·1623	3·19	Beginn entsprachen 2 ccm Lösung
411	13·00	0·10456	22·63	0·4057	0·1868	3·18	9·12 ccm 0·10456-n. *NaOH*-Lösung.

$K.10^3 = 3·16$.

Tabelle 10.

$T = 42·0°$; $A = 0·4749$; $B = 0·4770$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
149	12·34	0·09794	23·84	0·2546	0·1298	3·16	Ohne Uranylnitrat. 1·1767 g Amid.
451	13·52	0·09846	22·32	0·3771	0·1922	3·16	23·02 ccm 0·49868-n. *HCl*-Lösung. Anfangstiter wurde mit Hilfe der vorigen Bestimmung gerechnet.

$K.10^3 = 3·16$.

Propoxyacetamid, $C_3H_7O.CH_2.CO.NH_2$.

Dargestellt aus Propoxyessigsäurepropylester. Schmelzpunkt 67·5°.

Tabelle 11.

$T = 42·0°$; $A = 0·4824$; $B = 0·4822$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
148	11·06	0·10175	21·06	0·1608	0·0818	2·86	Ohne Uranylnitrat. 1·6119 g Amid.
236	11·78	0·10175	21·79	0·2340	0·1192	2·89	27·83 ccm 0·49442-norm. *HCl*-
326	12·32	0·10175	21·32	0·2890	0·1473	2·79	Lösung. Beim Beginn entsprachen
468	13·05	0·10175	20·05	0·3632	0·1851	2·76	2 ccm Lösung 9·48 ccm 0·10175-
669	13·91	0·10194	19·91	0·4536	0·2312	2·85	norm. *NaOH*-Lösung.

$K.10^3 = 2·83$.

Gemäss der Tabelle 6 war die Konstante der Hydrolysegeschwindigkeit des Acetamids $2·81.10^{-3}$ bei $^1/_2$-norm. Lösung. Die Methoxy- und Äthoxygruppen „erhöhen" also in diesem Falle als α-Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Propoxyverbindung wurde ebenso rasch hydrolysiert wie die nichtsubstituierte Verbindung.

β-Methoxypropionamid, $CH_3O.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Aus β-Methoxypropionsäuremethylester[1]) dargestellt. Schmelzpunkt 49·6°.

Tabelle 12.

$T = 42·0°$; $A = 0·5127$; $B = 0·4754$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
28	9·57	0·10459	22·13	0·0502	0·0061	(0·90)	Mit Uranylnitrat. 2·7707 g Amid.
116	10·08	0·10459	22·21	0·1035	0·0332	(1·25)	50 ccm 0·49837-norm. *HCl*-Lösung. Beim Beginn entsprachen
236	10·52	0·10459	22·85	0·1499	0·0562	1·10	2 ccm Lösung 9·09 ccm 0·10459-
413	11·19	0·10459	22·82	0·2196	0·0918	1·11	norm. *NaOH*-Lösung.
566	11·64	0·10459	22·77	0·2667	0·1158	1·09	
746	12·20	0·10438	22·83	0·3226	0·1443	1·11	
1459	13·59	0·10459	22·22	0·4707	0·2203	1·11	
1676	13·90	0·10448	22·53	0·5016	0·2357	1·09	
1875	14·31	0·10453	22·93	0·5451	0·2576	(1·16)	
2096	14·48	0·10453	22·61	0·5628	0·2669	(1·12)	

$K.10^3 = 1·10$.

β-Äthoxypropionamid, $C_2H_5O.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Aus β-Äthoxypropionsäureäthylester dargestellt. Schmelzpunkt 50·5°.

Tabelle 13.

$T = 42·0$; $A = 0·4688$; $B = 0·4729$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
188	10·29	0·10007	21·29	0·0841	0·0428	1·13	Ohne Uranylnitrat. 0·8245 g Amid.
363	10·97	0·09978	21·48	0·1489	0·0759	1·12	14·30 ccm 0·49687-norm. *HCl*-Lö-
686	11·97	0·09951	21·47	0·2455	0·1251	1·12	sung. Beim Beginn der Reaktion
1622	13·67	0·09967	21·17	0·4168	0·2124	1·08	entsprachen 2 ccm Lösung 9·45 ccm 0·10007-norm. *NaOH*-Lösung.

$K.10^3 = 1·11$.

β-Propoxypropionamid, $C_3H_7O.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Aus β-Propoxypropionsäurepropylester durch Einwirkung von wässeriger Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohre bei 95 bis 100° dargestellt. Schmelzpunkt 52°.

[1]) Die β-Alkoxypropionsäureester waren durch Behandlung des entsprechenden Esters der β-Jodpropionsäure mit alkoholfreiem Natriumalkoholat in Ätheruspension zu erhalten. Vgl. Palomaa und Kilpi, Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A, Tom. II, Nr. 3 (1910); Chem. Zentraibl. 1910, II, 1453.

Tabelle 14.

$T = 42{\cdot}0°$; $A = 0{\cdot}4558$; $B = 0{\cdot}4729$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
488	11·19	0·09951	21·19	0·1678	0·0855	1·00	Ohne Uranylnitrat. 0·9389 g Amid.
662	11·65	0·10007	21·65	0·2202	0·1122	1·04	14·95 ccm 0·49687-norm. *HCl*-Lösung. Beim Beginn der Reaktion
1475	13·20	0·09967	21·20	0·3699	0·1885	1·00	entsprachen 2 ccm Lösung 9·45 ccm
1729	13·58	0·09976	21·58	0·4090	0·2085	1·01	0·10007-norm. *NaOH*-Lösung.

$K.10^3 = 1{\cdot}01$.

Nach Crocker[1]) ist die Konstante $K.10^3$ der Hydrolysegeschwindigkeit des Propionamids unter gleichen Umständen 2·79, wenn die Lösung 1-normal ist; folglich werden die vorstehenden β-Alkoxysäureamide infolge der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure langsamer hydrolysiert als das ursprüngliche, nicht substituierte Amid. Die Hydrolysegeschwindigkeiten der Amide der β-Alkoxysäuren weichen nur ganz unbedeutend voneinander ab.

γ-Methoxybutyramid, $CH_3O.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Aus γ-Methoxybutyrnitril durch Einwirkung von HCl nach Colson[2]) in Eisessiglösung dargestellt. Schmelzpunkt 59·1°.

Tabelle 15.

$T = 42{\cdot}0°$; $A = 0{\cdot}4701$; $B = 0{\cdot}4689$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
86	10·17	0·10408	22·70	0·1207	0·0415	(2·4)	Mit Uranylnitrat. 2·0209 g Amid.
206	10·83	0·10408	22·96	0·1894	0·0763	2·01	35 ccm 0·49178-norm. *HCl*-Lösung.
444	12·00	0·10408	23·63	0·3112	0·1378	1·99	Beim Beginn der Reaktion entsprachen 2 ccm Lösung 9·01 ccm
662	12·86	0·10408	24·49	0·4007	0·1826	2·05	
1344	14·42	0·10353	22·04	0·5551	0·2635	2·03	0·10408-norm. *NaOH*-Lösung.

$K.10^3 = 2{\cdot}02$.

γ-Äthoxybutyramid, $C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Aus γ-Äthoxybutyrnitril dargestellt wie das vorige. Schmelzpunkt 49·2°.

---

[1]) Loc. cit. S. 605.

[2]) Ann. Chim. Phys. [7] **12**, 250 (1897); Bull. Soc. Chim. [3] **17**, 58 (1897). Vgl. Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 2057 (1879).

Tabelle 16.

$T = 42{\cdot}0°$; $A = 0{\cdot}4643$; $B = 0{\cdot}4696$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
221	10·93	0·10207	20·43	0·1764	0·0899	2·31	Ohne Uranylnitrat. 1·9152 g Amid.
505	12·30	0·10184	20·30	0·3134	0·1597	2·21	29·87 ccm 0·49442-norm. *HCl*-Lösung. Beim Beginn der Reaktion entsprachen 2 ccm Lösung 9·27 ccm 0·10132-norm. *NaOH*-Lösung.
1409	14·50	0·10178	19·50	0·5366	0·2735	2·15	
1906	15·19	0·10212	20·19	0·6118	0·3118	2·26	

$K.10^3 = 2{\cdot}23$.

Die Hydrolysegeschwindigkeitskonstante $K.10^3$ des Butyramids ist, wenn die Lösung $^3/_4$-normal ist, bei 42·1° nach Crocker 1·49[1]), also kleiner als die Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten der vorigen γ-Alkoxybutyramide.

Theoretisches.

Den mitgeteilten Bestimmungen gemäss geht die Hydrolyse bei den Amiden der β-Alkoxysäuren langsamer vor sich als bei den Amiden der α- und γ-Alkoxysäuren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Alkoxyverbindungen unterscheiden sich verhältnismässig wenig voneinander. Der grösste Unterschied ist an den α-Verbindungen wahrzunehmen, deren Reaktionsgeschwindigkeit in der Richtung von der Methoxy- zur Propoxyverbindung regelmässig abnimmt. Es ist ferner von Interesse, dass die β-Alkoxypropionsäuren ungefähr gleich rasch hydrolysiert werden, und dass das γ-Äthoxybutyramid rascher hydrolysiert wird als die entsprechende Methoxyverbindung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist selbstverständlich abhängig von den Affinitätsverhältnissen der respektiven Verbindung. Ausserdem kommen aber auch andere Faktoren in Betracht. Wie in der Einleitung erwähnt wurde, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der aliphatischen α-substituierten Verbindungen und aromatischen o-Verbindungen meist geringer als diejenigen nicht substituierter Verbindungen, gleichviel, ob der Substituent positiv oder negativ ist. Eine Beziehung zwischen Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit ist also hier nicht wahrzunehmen. Man hat vermutet, dass die geringe Reaktionsgeschwindigkeit dieser Verbindungen sich von sterischen Hindernissen infolge der nahen Stellung des Substituenten zur reaktionsfähigen Gruppe herschreibe (vgl. S. 166). In betreff der oben erwähnten Ätheramiden ist der Substituent nicht nur in α-, sondern auch in β- und γ-Stellungen zur reaktionsfähigen Carbamidogruppe $CO.NH_2$. Es dürfte deshalb wohl am Platze sein, zu unter-

[1]) Loc. cit. S. 606.

suchen, ob zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Verbindungen und den entsprechenden Affinitätsverhältnissen ein Zusammenhang beobachtet werden kann.

Die Abhängigkeit der Affinitätsverhältnisse einer Verbindung von deren Konstitution ist viel diskutiert worden[1]). Durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen ist es Michael[2]) gelungen, darüber eine Theorie zu entwickeln, durch welche man imstande ist, den Verlauf organisch-chemischer Umsetzungen viel mehr als früher im Detail zu verfolgen[3]).

Ich will im folgenden versuchen, diese Theorie auf die bei der Bestimmung der Hydrolysengeschwindigkeit der Ätheramide gewonnenen Resultate anzuwenden. Die freie Energie[4]) der Säureamide, sowie ihre Reaktionsfähigkeit[5]) sind abhängig von der Negativität der Carbonylgruppe *CO* oder, genauer gesagt, von der Negativität des Carbonylkohlenstoffatoms, mit welcher ich deshalb die Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichen will.

Die folgende Tabelle legt die Stellung der verschiedenen Atome der Alkoxygruppen zum erwähnten Kohlenstoffatom, gezeichnet nach Michael, sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Verbindungen dar. Zur Erklärung will ich erwähnen, dass z. B. $-\overset{5}{H}\overset{6}{C}H_3$ bedeutet, dass in bezug auf die vorhergehende Verbindung statt $\overset{5}{H}$ die CH_3-Gruppe ist.

Nach der von Michael benutzten Zahlenreihe[6]) ist die Wirkung der Atome in der Lage 4 geringer als in den Lagen 3 und 5. Die negativierende Einwirkung des Äthersauerstoffs auf das Kohlenstoff-

---

[1]) van 't Hoff, Ansichten über die organ. Chemie **1**, 280, 281 (1878); **2**, 243 (1881). Die ersten Verfasser, welche die in Frage stehende gegenseitige Beeinflussung der Atome eines Moleküls in betreff der organischen Verbindungen behandelt haben, sind Markownikoff [Lieb. Ann. **146**, 344 (1868); **153**, 255 (1870)] und Baeyer [Das Spl. **5**, 82 (1867)]. Vgl. Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 288 (1899).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 473 (1888); **45**, 580, **46**, 189 (1892); **49**, 20 (1894); **60**, 286 409 (1899); **61**, 448 (1900); **64**, 102 (1901); **68**, 487 (1903); **72**, 537 (1905); **75**, 105 (1907); vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **33**, **34**, **36**, **38**, **39** (1900 bis 1906); Amer. Chem. Journ. **39**, 1 (1908); Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 994 (1910); Lieb. Ann. **379**, 263 (1911).

[3]) Vgl. Henrich, Neuere theoret. Anschauungen d. organ. Chemie 1908, 263.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 487, 489 (1903); Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 993 (1910).

[5]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 204 (1892); **72**, 541 (1905).

[6]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 381 (1899).

Tabelle 16.

$T = 42{\cdot}0°$; $A = 0{\cdot}4643$; $B = 0{\cdot}4696$.

t	a	n	c	$X.10^3$	x	$K.10^3$	Anmerkungen
221	10·93	0·10207	20·43	0·1764	0·0899	2·31	Ohne Uranylnitrat. 1·9152 g Amid.
505	12·30	0·10184	20·30	0·3134	0·1597	2·21	29·87 ccm 0·49442-norm. *HCl*-Lösung. Beim Beginn der Reaktion
1409	14·50	0·10178	19·50	0·5366	0·2735	2·15	entsprachen 2 ccm Lösung 9·27 ccm
1906	15·19	0·10212	20·19	0·6118	0·3118	2·26	0·10132-norm. *NaOH*-Lösung.

$K.10^3 = 2{\cdot}23$.

Die Hydrolysegeschwindigkeitskonstante $K.10^3$ des Butyramids ist, wenn die Lösung $^3/_4$-normal ist, bei 42·1° nach Crocker 1·49[1]), also kleiner als die Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten der vorigen γ-Alkoxybutyramide.

Theoretisches.

Den mitgeteilten Bestimmungen gemäss geht die Hydrolyse bei den Amiden der β-Alkoxysäuren langsamer vor sich als bei den Amiden der α- und γ-Alkoxysäuren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Alkoxyverbindungen unterscheiden sich verhältnismässig wenig voneinander. Der grösste Unterschied ist an den α-Verbindungen wahrzunehmen, deren Reaktionsgeschwindigkeit in der Richtung von der Methoxy- zur Propoxyverbindung regelmässig abnimmt. Es ist ferner von Interesse, dass die β-Alkoxypropionsäuren ungefähr gleich rasch hydrolysiert werden, und dass das γ-Äthoxybutyramid rascher hydrolysiert wird als die entsprechende Methoxyverbindung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist selbstverständlich abhängig von den Affinitätsverhältnissen der respektiven Verbindung. Ausserdem kommen aber auch andere Faktoren in Betracht. Wie in der Einleitung erwähnt wurde, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der aliphatischen α-substituierten Verbindungen und aromatischen o-Verbindungen meist geringer als diejenigen nicht substituierter Verbindungen, gleichviel, ob der Substituent positiv oder negativ ist. Eine Beziehung zwischen Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit ist also hier nicht wahrzunehmen. Man hat vermutet, dass die geringe Reaktionsgeschwindigkeit dieser Verbindungen sich von sterischen Hindernissen infolge der nahen Stellung des Substituenten zur reaktionsfähigen Gruppe herschreibe (vgl. S. 166). In betreff der oben erwähnten Ätheramiden ist der Substituent nicht nur in α-, sondern auch in β- und γ-Stellungen zur reaktionsfähigen Carbamidogruppe $CO.NH_2$. Es dürfte deshalb wohl am Platze sein, zu unter-

[1]) Loc. cit. S. 606.

suchen, ob zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Verbindungen und den entsprechenden Affinitätsverhältnissen ein Zusammenhang beobachtet werden kann.

Die Abhängigkeit der Affinitätsverhältnisse einer Verbindung von deren Konstitution ist viel diskutiert worden[1]). Durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen ist es Michael[2]) gelungen, darüber eine Theorie zu entwickeln, durch welche man imstande ist, den Verlauf organisch-chemischer Umsetzungen viel mehr als früher im Detail zu verfolgen[3]).

Ich will im folgenden versuchen, diese Theorie auf die bei der Bestimmung der Hydrolysengeschwindigkeit der Ätheramide gewonnenen Resultate anzuwenden. Die freie Energie[4]) der Säureamide, sowie ihre Reaktionsfähigkeit[5]) sind abhängig von der Negativität der Carbonylgruppe *CO* oder, genauer gesagt, von der Negativität des Carbonylkohlenstoffatoms, mit welcher ich deshalb die Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichen will.

Die folgende Tabelle legt die Stellung der verschiedenen Atome der Alkoxygruppen zum erwähnten Kohlenstoffatom, gezeichnet nach Michael, sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Verbindungen dar. Zur Erklärung will ich erwähnen, dass z. B. $-\overset{5}{H}\overset{6}{C}H_3$ bedeutet, dass in bezug auf die vorhergehende Verbindung statt $\overset{5}{H}$ die CH_3-Gruppe ist.

Nach der von Michael benutzten Zahlenreihe[6]) ist die Wirkung der Atome in der Lage 4 geringer als in den Lagen 3 und 5. Die negativierende Einwirkung des Äthersauerstoffs auf das Kohlenstoff-

---

[1]) van't Hoff, Ansichten über die organ. Chemie **1**, 280, 281 (1878); **2**, 243 (1881). Die ersten Verfasser, welche die in Frage stehende gegenseitige Beeinflussung der Atome eines Moleküls in betreff der organischen Verbindungen behandelt haben, sind Markownikoff [Lieb. Ann. **146**, 344 (1868); **153**, 255 (1870)] und Baeyer [Das Spl. **5**, 82 (1867)]. Vgl. Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 288 (1899).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 473 (1888); **45**, 580, **46**, 189 (1892); **49**, 20 (1894); **60**, 286 409 (1899); **61**, 448 (1900); **64**, 102 (1901); **68**, 487 (1903); **72**, 537 (1905); **75**, 105 (1907); vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **33**, **34**, **36**, **38**, **39** (1900 bis 1906); Amer. Chem. Journ. **39**, 1 (1908); Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 994 (1910); Lieb. Ann. **379**, 263 (1911).

[3]) Vgl. Henrich, Neuere theoret. Anschauungen d. organ. Chemie 1908, 263.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 487, 489 (1903); Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 993 (1910).

[5]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 204 (1892); **72**, 541 (1905).

[6]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 381 (1899).

		a	*b*	*c*	*d*
α-Alkoxyverbindungen	Lage:	$-\overset{3\,4\,5}{O}CH_3$	$-\overset{5\,6}{C}H_3$	$-\overset{6\,7}{C}H_3$	
	$K.10^3$:	3·34	3·16	2·83	
β-Alkoxyverbindungen	Lage:	$-\overset{3\,4}{C}H_3$	$-\overset{4\,5\,6}{O}CH_3$	$-\overset{6\,7}{C}H_3$	$-\overset{7\,8}{C}H_3$
	$K.10^3$:		1·10	1·11	1·01
γ-Alkoxyverbindungen	Lage:	$-\overset{3\,4}{C}H_3$	$-\overset{4\,5}{C}H_3$	$-\overset{5\,6\,7}{O}CH_3$	$-\overset{7\,8}{C}H_3$
	$K.10^3$:			2·02	2·23

atom 1 ist demnach in β-Verbindungen geringer als in α- und γ-Verbindungen. Die Negativität des genannten Kohlenstoffatoms sinkt also der Theorie gemäss in der Reihenfolge $\alpha - \gamma - \beta$. In derselben Reihenfolge nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit ab, wie z. B. aus der Reihe *c* zu ersehen ist, wo die Verbindungen isomer sind (empirische Formel $C_5H_{11}O_2N$).

Beim Wechseln der Alkoxygruppen verändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit so wenig, dass ein Zusammenhang zwischen Negativität und Reaktionsgeschwindigkeit des Carbonkohlenstoffs nicht mit Sicherheit wahrzunehmen ist. Theoriengemäss wäre es jedoch begreiflich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der β Methoxyverbindung zur β-Propoxyverbindung nicht nennenswert abnimmt, und dass das γ-Äthoxybutyramid rascher hydrolysiert wird als γ-Methoxybutyramid. Denn $\overset{6\,7}{C}H_3$ und $\overset{7\,8}{C}H_3$ wirken negativer als $\overset{6}{H}$ und $\overset{7}{H}$ auf das Kohlenstoffatom 1[1]).

Ich vergleiche noch die von Crocker[2]) für die Amide der aliphatischen Fettsäuren festgestellten Hydrolysegeschwindigkeiten mit der Negativität des Kohlenstoffatoms 1. Wenn mit Chlorwasserstoffsäure gearbeitet wird, ergibt sich die folgende Tabelle:

Lage:	$-\overset{2}{H}$	$-\overset{2\,3}{C}H_3$	$-\overset{3\,4}{C}H_3$	$-\overset{4\,5}{C}H_3$
$K.10^5$ bei 63·2°:	346·2	21·0	25·7	11·8

Die ersten miteinander zu vergleichenden Stoffe sind Formamid, $NH_2.\overset{1}{C}O-\overset{2}{H}$, und Acetamid, $NH_2.\overset{1}{C}O-\overset{2\,3}{C}H_3$. Da $\overset{2\,3}{C}H_3$ von viel positiverer Wirkung ist als $\overset{2}{H}$[3]), so ist die Negativität des Kohlenstoffatoms 1 in der spätern Verbindung geringer als in der vorhergehenden. Daraus folgt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Acetamids auch

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 334 (1899).
[2]) Journ. Chem. Soc. **91**, 607 (1907).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 332 (1899).

bedeutend kleiner ist als diejenige des Formamids. Hier ist offenbar auch die Steigerung des Molekulargewichts in Betracht zu ziehen, welche gewöhnlich die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt und im vorliegenden Falle verhältnismässig bedeutend ist.

Wenn wir vom Acetamid zum Propionamid übergehen, kommt statt der Wirkung des $\overset{3}{H}$ die Wirkung des $\overset{3\,4}{CH_3}$ in Betracht. Die negative Wirkung des Kohlenstoffs in der Lage 3 ist fühlbarer als die positive der Wasserstoffatome in der Lage 4[1]). Deshalb übt $\overset{3\,4}{CH_3}$ auf das Kohlenstoffatom 1 eine negativere Wirkung aus als das positive H, welches in der Lage 3 merkbar wirkt. Das Kohlenstoffatom 1 ist also im Propionamid negativer als im Acetamid. Auch ist die Hydrolysegeschwindigkeit des erstern in Übereinstimmung mit der Theorie etwas grösser als die des letztern.

Die Wirkung von $\overset{4\,5}{CH_3}$ ist im Vergleich zu der Wirkung von $\overset{4}{H}$ positiv[2]). Wie aus dem entsprechenden Zahlenwerte der Tabelle zu ersehen ist, nimmt in diesem Fall, wenn die Methylgruppe an die Stelle des Wasserstoffatoms tritt, auch die Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Ausserdem bestimmte Crocker[3]) noch die Hydrolysegeschwindigkeit des Isobutyramids (14·9). Sie ist geringer als die des Acetamids und Propionamids, obwohl sie dem oben Gesagten gemäss grösser sein müsste, da es sich hier um die im Vergleich zu $\overset{3}{H}$ negative Wirkung des $\overset{3\,4}{CH_3}$ handelt. Die Verschiedenheit rührt möglicherweise von sterischen Hindernissen her, da es hier zwei Methylgruppen in α-Stellung zur Carbonylgruppe gibt[4]). Wie die Theorie erwarten lässt, ist die Hydrolysegeschwindigkeit des Isobutyramids grösser als die des normalen Butyramids ($14{\cdot}9 > 11{\cdot}8$).

Wir können noch die Hydrolysegeschwindigkeiten der letzterwähnten Amide in dem Fall, dass mit Natriumhydroxyd gearbeitet wird, in gleicher Weise prüfen. Nach den Bestimmungen von Crocker[5]) ergibt sich folgende Tabelle:

Lage:	$-\overset{2}{H}$	$-\overset{2\,3}{CH_3}$	$-\overset{3\,4}{CH_3}$	$-\overset{4\,5}{CH_3}$
$k.10^3$ bei 63·2°:	1776	47·2	41·2	16·9

[1]) Vgl. S. 187. Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 331 (1899).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 333 (1899).
[3]) Loc. cit.
[4]) Vgl. S. 186.
[5]) Loc. cit. S. 955.

Die Hydrolysegeschwindigkeit verändert sich in der Weise, wie nach der Theorie zu erwarten war; nur das Propionamid bildet hierbei eine Ausnahme. Seine Reaktionsgeschwindigkeit ist geringer als die des Acetamids, obwohl sie nach dem auf Seite 189 Gesagten grösser sein müsste. Doch ist die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang vom Acetamid zum Propionamid viel geringer, als wenn man vom Propionamid zum Butyramid übergeht. Im Propionamid steht im Vergleich zum Acetamid die Methylgruppe in α-Stellung zur Carbonylgruppe, und man hat (vgl. oben) angenommen, dass in diesem Fall sterische Hindernisse auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirken. Da das Propionamid nicht so von andern abweicht, wenn mit Chlorwasserstoffsäure gearbeitet wird, so würden also die sterischen Hindernisse bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure in geringerem Grade verlangsamend auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirken, als bei Benutzung von Natriumhydroxyd.

Nach dem letzt Gesagten zu schliessen würde das Isobutyramid im Vergleich zu den übrigen Amiden der Fettsäuren unter dem Einfluss des Natriumhydroxyds verhältnismässig langsam hydrolysiert werden, und würde der Unterschied in dieser Richtung deutlicher hervortreten, als wenn mit Chlorwasserstoff gearbeitet wird. Das ist auch der Fall. Im erstern Falle ist die Hydrolysengeschwindigkeit des Isobutyramids geringer als die des Butyramids ($15{\cdot}6 < 16{\cdot}9$)[1]), im letztern Fall grösser ($14{\cdot}9 > 11{\cdot}8$).

Also erhält man sowohl beim Arbeiten mit Chlorwasserstoffsäure als mit Natriumhydroxyd in der Hinsicht übereinstimmende Resultate, dass die Hydrolysegeschwindigkeit des Amids im allgemeinen in derselben Richtung zunimmt wie die nach dem Michaelschen System bestimmte Negativität des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe. Doch gibt es offenbar andere Faktoren — vielleicht sterische Hinderung der Reaktion; für eine solche Annahme spricht der Umstand, dass die Wirkung dieser Faktoren in α-substituierten Verbindungen sichtbar wird —, welche diese Regelmässigkeit stören können. Die zuletzt erwähnten Umstände vermochten in bezug auf die untersuchten Verbindungen, namentlich die Ätheramide, kaum ihren Einfluss geltend zu machen.

Michael[2]) stellt folgende Regel auf: „Bei homologen, Carbonyl enthaltenden Verbindungen nimmt die Leichtigkeit der Addition von einem in einen negativen und positiven Teil sich trennenden Addenden

[1]) Crocker, loc. cit.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 60, 291 (1899).

zum Carbonyl mit Vermehrung der Negativität des Carbonylkohlenstoffs entsprechend zu."

Die beobachtete Regelmässigkeit in der Hydrolysegeschwindigkeit der Amide lässt sich in Übereinstimmung hiermit erklären, wenn die Hydrolyse auf folgende Weise vor sich geht:

$$R.C\begin{cases}O\\NH_2\end{cases} + H_2O \rightarrow R.C\begin{cases}OH\\OH\\NH_2\end{cases} \rightarrow R.CO.ONH_4.$$

Die Geschwindigkeit wäre dann um so grösser, je leichter sich das Wasser zur Carbonylgruppe addieren lässt, welches wiederum nach der von Michael aufgestellten Regel um so leichter geschieht, je grösser die Negativität des Kohlenstoffatoms ist. Dann wäre auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von sterischen Hindernissen verständlich[1]).

Zusammenfassung.

Es wurde eine titrimetrische Methode zur Bestimmung von Ammoniumsalzgehalt ausgearbeitet.

Es wurden die Hydrolysegeschwindigkeiten der α-, β- und γ-Alkoxysäureamiden durch Einwirkung von *HCl* in 0·5-norm. Lösung bei 42° bestimmt.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die α-, β- und γ-Verbindungen verhalten sich zueinander wie 3 : 1 : 2. Die Konstanten wurden mit der nach dem Michaelschen System bestimmter Negativität des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe bei der entsprechenden Verbindung verglichen, wobei es sich zeigte, dass die Hydrolysegeschwindigkeit des Amids im allgemeinen in derselben Richtung zunimmt wie die Negativität des genannten Kohlenstoffatoms.

[1]) Vgl. Wegscheider, Monatsh. f. Chemie **16**, 137 (1895); Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 543 (1905).

Helsingfors (Finnland), Chem. Laboratorium der Universität.

Die Schwerkraft und die Molekular- und Atomenergie der Gase.

Von

E. Löw.

(Eingegangen am 25. 4. 12.)

Sind die Moleküle der Gase wirklich als solche vorhanden, so unterliegen sie als kleinste Masseteilchen ebenso der Anziehung der Erde, wie jede andere Masse. Die Beziehungen zwischen der Schwerkraft und der Molekular- und Atomenergie der Gase sind einfacher Art. Die Energie eines Gasmoleküls — d. h. die Summe von Molekular- und Atomenergie — ist eine Funktion der Erdanziehung.

Die kinetische Gastheorie hat uns zu ganz bestimmten Vorstellungen über die Bewegungen der Moleküle geführt. Sie ermöglicht uns die Berechnung der mittlern fortschreitenden Bewegung der Moleküle; sie gestattet uns, die Molekular- und Atomenergie für jede beliebige Gasmasse zu bestimmen. Für 1 cbm Sauerstoff von 0° und 760 mm = 1·4292 kg ist bekanntlich:

1. Der Druck pro Flächeneinheit $= p = \frac{1}{3} \cdot \frac{1{\cdot}4292}{9{\cdot}81} \cdot 461{\cdot}21^2 = 10330$ kg.

$$\left(u = \sqrt{\frac{3 \,.\, 10330 \,.\, 9{\cdot}81}{1{\cdot}4292}} = 461{\cdot}21 \text{ m}\right).$$

2. Die Molekularbewegung = lebendige Kraft:

$$= \frac{m}{2} \cdot u^2 = \frac{1{\cdot}4292}{2 \,.\, 9{\cdot}81} \cdot 461{\cdot}21^2 = 15495 \text{ mkg}$$

3. Die Atomenergie $E = {}^2/_3$ der Molekularbewegung = 10330 mkg

Denn bei der Erwärmung von 0 auf 100° nimmt:

C_v
- a) Die Molekularbewegung um das 0·3665 fache zu = 5678·917 mkg
- b) Die Atomenergie wächst gleichfalls um das 0·3665 fache = e

C_p
- c) Wenn die Erwärmung bei konstantem Druck geschah, bei 10330 kg pro 1 qm, so ist weiterhin eine Energie zuzuführen, die der geleisteten Arbeit entspricht = 0·3665 . 10330 = 3785·94 mkg

Wie sich $\frac{C_v}{C_p}$ verhält, so verhalten sich die Energiezunahmen bei der Erwärmung von 0 auf 100°:

$$\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}4} = \frac{5678{\cdot}917 + e}{5678{\cdot}917 + c + 3785{\cdot}94}.$$

$$e = 3785{\cdot}7 \text{ mkg}.$$

Die Atomenergiezunahme ist also 3785·7 mkg, gleich $^2/_3$ der Molekularenergiezunahme. Die Gesamtenergie von 1 cbm Sauerstoff von 0° und 760 mm ist:

1. Molekularenergie = 15495
2. Atomenergie = 10330

} Verhältnis der beiden 3 : 2.

Molekularbewegung und Schwerkraft. Entfernen sich z. B. 19·62 kg = (13·728 cbm) Sauerstoffmoleküle von 0° und 760 mm mit ihrer Eigengeschwindigkeit von 461·21 m pro Sekunde von der Erde, so wird sich infolge der Erdanziehung die fortschreitende Bewegung der Moleküle um 9·81 m pro Sekunde vermindern müssen und nach einer Sekunde nur noch 461·21 — 9·81 = 451·40 m betragen.

Die lebendige Kraft der 19·62 kg Moleküle war zunächst:

$$lk = \frac{19{\cdot}62}{2 \,.\, 9{\cdot}81} \cdot 461{\cdot}21^2 = 212714{\cdot}66 \text{ mkg}.$$

Nachdem die Eigengeschwindigkeit des Moleküls sich auf 451·40 m vermindert hat, ist die lebendige Kraft nur noch:

$$lk_1 = \frac{19{\cdot}62}{2 \,.\, 9{\cdot}81} \cdot 451{\cdot}40^2 = 203761{\cdot}96 \text{ mkg}.$$

Die Molekularbewegung hat sich also verringert um: = 8952·7 mkg
Hierbei musste aber auch die Atomenergie abnehmen um:

$^2/_3 \,.\, 8952{\cdot}7$ mkg = 5968·5 mkg

Die Gesamtenergie der Masse von 19·62 kg ist also tatsächlich kleiner geworden um: 14921·2 mkg

Das geschah aber nicht in einer Sekunde, sondern in $1^2/_3$ Sekunden; denn wenn infolge der Erdanziehung die Eigengeschwindigkeit des Moleküls sich einerseits um 9·81 m pro Sekunde vermindert, so gewinnt das Molekül andererseits durch die freiwerdende Atomenergie an Kraft zurück einen Betrag, der $^2/_3$ des Verlustes wieder deckt. Also erst in $1^2/_3$ Sekunden hat das Sauerstoffmolekül eine Verminderung seiner Eigengeschwindigkeit um 9·81 m erfahren. Die Beschleunigung eines Gasmoleküls infolge der Erdanziehung ist nicht 9·81 m pro Sekunde,

sondern nur $9{\cdot}81 \,.\, {}^3/_5 = 5{\cdot}886$ m $\left(\text{wenn für das Gas: } \frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}4} \text{ ist}\right)$, weil $^2/_5$ der Beschleunigung für die innere Arbeit des Atoms verbraucht werden.

Arbeitsleistung. In $1^2/_3$ Sekunden legen die 19·62 kg bei einer mittlern Geschwindigkeit von $\frac{461{\cdot}21 + 451{\cdot}4}{2} = 456{\cdot}305$ m pro Sekunde einen Weg zurück von $1^2/_3 \,.\, 456{\cdot}305$ m $= 760{\cdot}508$ m

Die Arbeitsleistung ist $= 760{\cdot}508 \,.\, 19{\cdot}62 = 14921{\cdot}2$ mkg[1])

Um 14921·2 m-kg ist die Gesamtenergie der 19·62 kg Sauerstoff verringert, denn die Arbeitsleistung geschah auf Kosten der Gesamtenergie der Gasmoleküle.

Temperaturverminderung. Betrug die Temperatur bei Beginn der Arbeit 273° absolut, so wird sie nach erfolgter Arbeitsleistung geringer sein müssen; denn die Temperatur einer Gasmasse ist der lebendigen Kraft proportional. Die lebendigen Kräfte verhalten sich:

$$\frac{212714{\cdot}66}{203761{\cdot}96} = \frac{273}{x}$$

$$x = 261{\cdot}51^0.$$

Nach erfolgter Arbeitsleistung ist die Temperatur des Gases um 11·49° gefallen. Wir wissen, dass Wärme und Arbeit äquivalent sind, und wenn die bisherigen Ausführungen richtig sind, so müssen zur Erwärmung von 19·62 kg Sauerstoff um $11{\cdot}49^0 = 14921{\cdot}2$ mkg verbraucht werden; es sind zur Erwärmung erforderlich:

$$19{\cdot}62 \,.\, 11{\cdot}49 \cdot \frac{0{\cdot}2175}{1{\cdot}4} \cdot 426 = 14921 \text{ mkg}.$$

Bei einem mechanischen Wärmeäquivalent von 427 mkg erhält man 14954 mkg.

Volumarbeit. Für die bisherigen Berechnungen war die nicht zutreffende Voraussetzung gemacht, dass alle Vorgänge ohne jede äussere Beeinflussung stattfinden, dass also gegen eine umgebende Atmosphäre keinerlei Arbeit geleistet wird. Gültig würden die obigen Berechnungen nur dann sein, wenn die Vorgänge bei konstantem Volumen oder im Vakuum verlaufen. Gehen aber dieselben im Druckgleichgewicht mit einer Aussenatmosphäre vor sich, so sind weitere Energieänderungen zu beachten.

1·4292 kg Sauerstoff von 0° nehmen beim Druck p_1 das Volumen v_1 ein. Befindet sich diese Gewichtsmenge Sauerstoff im Druckgleich-

[1]) Die Arbeitsleistung für 1·4292 kg = 1 cbm von 0° und 760 mm ist 1086·9 mkg.

gewicht mit der umgebenden Atmosphäre vom Drucke p_1, so heisst das, dass 10330 mkg aufgewendet worden waren, um die Atmosphäre aus dem Raume v_1 zu verdrängen, der jetzt von diesen 1·4292 kg Sauerstoff von 0° eingenommen wird: $p \,.\, v = 10330$ mkg. Kühlt man die 1·4292 kg Sauerstoff auf — 11·49° ab, und befindet sich dieses Gasvolumen dabei wieder im Druckgleichgewicht mit seiner Aussenatmosphäre vom Drucke p_2, so bedeutet das, dass [10330.(1 — 0·003665.11·49)] = 9895 mkg aufgewendet worden waren, um die Atmosphäre aus dem Raum v_2 zu verdrängen, der jetzt von diesen 1·4292 kg Sauerstoff von — 11·49° eingenommen wird. — Geht also die Sauerstoffmasse von 1·4292 kg von 0° in einen Zustand über, der durch den Temperaturabfall auf — 11·49° charakterisiert ist, und geschah dieses bei stetem Druckgleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre, so muss die Energiedifferenz $p_1 \,.\, v_1 - p_2 \,.\, v_2 = 435$ mkg in Erscheinung treten. Diese Energiedifferenz sei mit Volumarbeit bezeichnet $= VA$.

Verläuft darum der obige Vorgang, dass 19·62 kg Sauerstoff von 0° sich mit ihrer Molekulargeschwindigkeit von 461·21 m pro Sekunde von der Erde entfernen, derartig, dass dieser Vorgang im Druckgleichgewicht mit einer umgebenden Atmosphäre (O) vor sich geht (bis die Molekulargeschwindigkeit 461·21 — 9·81 = 451·4 m beträgt), so wird nicht nur eine Verminderung der Molekular- und Atomenergie erfolgen; bei der Temperaturerniedrigung auf — 11·49° muss die Energiedifferenz $p_1 \,.\, v_1 - p_2 \,.\, v_2 = 5968{\cdot}5$ mkg in Erscheinung treten, d. h. es müssen bei dem obigen Vorgang nicht nur 14921·2 mkg Molekular- und Atomenergie, sondern auch 5968·5 mkg Volumarbeit vernichtet werden. Die Gesamtarbeitsleistung, die dem Temperaturabfall von 11·49° und damit der Geschwindigkeitsverminderung des Moleküls von 461·21 m auf 451·4 m entspricht, beträgt somit 20889·7 mkg.

Diese Arbeitsleistung geschah nicht in einer oder $1^2/_3$ Sekunden, sondern in $2^1/_3$ Sekunde. Die Beschleunigung eines Gasmoleküls infolge der Erdanziehung ist darum in Wirklichkeit $9{\cdot}81 \,.\, {}^3/_7 = 4{\cdot}204$ m pro Sekunde $\left(\text{für Gase deren } \frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}4} \text{ ist}\right)$.

Die Arbeitsleistung in $2^1/_3$ Sekunden ist = 20889·4 mkg.

$$\text{Weg} = 2^1/_3 \,.\, 456{\cdot}305 = 1064{\cdot}7 \text{ m}.$$

$$\text{Arbeit} = 19{\cdot}62 \,.\, 1064{\cdot}7 = 20889{\cdot}4 \text{ mkg}.$$

Die Temperaturverminderung beträgt 11·49°.

Die dem Temperaturfall entsprechende Kalorienzahl, bzw. deren mechanisches Äquivalent ist:

$$19{\cdot}62 \,.\, 11{\cdot}49 \,.\, 0{\cdot}2175 \,.\, 426 = 20889{\cdot}4 \text{ m-kg}.$$

Ebenso berechnet sich für eine Sauerstoffsäule von 760·508 m oder für eine Luftsäule von 840·74 m ein Temperaturabfall von 8·207°.

Für das einzelne Molekül, dessen Bewegungsrichtung senkrecht zur Erdoberfläche gerichtet ist, stimmt diese Berechnung in jeder Weise. Die in 13·728 cbm vereinigten Moleküle = 19·62 kg können aber die berechnete Arbeit nicht ohne weiteres leisten. Die Bewegungsrichtung der Moleküle in den 13·728 cbm ist eine völlig ungeordnete, und die Molekularbewegung ist ausserstande, eine Fortbewegung der gesamten 19·62 kg Moleküle in einer Richtung zu bewirken. Immerhin aber müssen die Gesetzmässigkeiten bestehen, als ob die Arbeitsleistung der Hebung der 19·62 kg Moleküle auf Kosten der Gesamtenergie der Sauerstoffmoleküle vor sich gegangen wäre. Würde sich das einzelne Gasmolekül von der Erde infolge seiner fortschreitenden Bewegung immer weiter und weiter entfernen, so würde seine Gesamtenergie wie seine Eigenbewegung immer kleiner und schliesslich gleich 0 werden[1]). Das Gasmolekül beginnt dann seine Rückwanderung nach der Erdoberfläche. Aus dem Anziehungsbereich der Erde kann sich dasselbe nicht entfernen. Tatsächlich wird das einzelne Gasmolekül nicht selbst diese Wanderung von der Erdoberfläche aus nach den höchsten Teilen der Atmosphäre dürchführen. Es überträgt als vollständig elastischer Körper seine Eigenbewegung nacheinander auf zahllose andere Moleküle so, als ob es selbst unverändert seine Bewegung streng nach den Gesetzen der Erdanziehung hätte fortführen können. Es sind wohl andere Gasmoleküle, die nach den höchsten Teilen der Atmosphäre sich bewegen, zur Ruhe gelangen und wieder die Rückwanderung antreten; aber sie verhalten sich ebenso, als ob diese Moleküle, den Gesetzen der Erdanziehung folgend, von der Erdoberfläche aus ihre Wanderung begonnen hätten und nun wieder zur Erdoberfläche zurückwanderten.

Schwerkraft, Expansion, Molekular-Atomenergie.

Der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung kann schwerlich exakt erbracht werden; denn es ist unmöglich, eine Gassäule — und sei es auch nur eine solche von wenig Meter Höhe — jeder Beeinflussung durch ihre Umgebung zu entziehen. Nur eine solche Gassäule aber würde bezüglich Temperatur und Druck sich so verhalten, wie es die obigen Ausführungen verlangen. Auf anderm Wege aber gelingt die Beweisführung, dass z. B. jedes Masseteilchen einer Luftsäule sich so verhält, als ob es in seine Lage durch seine eigene Energie gelangt sei.

[1]) Wenn es jeder äussern Einwirkung entzogen bleibt.

Die **Gassäule von einheitlicher Temperatur — die isotherme Expansion.**

Für eine Luftsäule von durchweg einheitlicher Temperatur = 0° gilt die in jedem Physikwerk entwickelte und auch experimentell bestätigte Formel:

$$h = 18392 \cdot \log \frac{p_1}{p_2}.$$ [1]

Für ein beliebiges anderes ideales Gas vom spezifischen Gewicht a (bei 0° auf Luft bezogen) und der absoluten Temperatur T_1 gilt ebenso:

$$h = \frac{18392}{a} \cdot \log \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_1}{273}.$$

Um v_1 cbm dieses Gases vom Drucke p_1 und der absoluten Temperatur T_1 $\left(\text{Gewicht} = \frac{1{\cdot}293 \,.\, a \,.\, v_1 \,.\, p_1 \,.\, 273}{10330 \,.\, T_1}\ \text{kg}\right)$ von der Basis der Gassäule nach der Höhe h zu heben, ist eine Arbeit erforderlich:

$$A = \frac{1{\cdot}293 \,.\, a \,.\, v_1 \,.\, p_1 \,.\, 273}{10330 \,.\, T_1} \cdot \frac{18392}{a} \cdot \log \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_1}{273}.$$

$$A = v_1 \,.\, p_1 \,.\, \ln \frac{p_1}{p_2}; \qquad (1)$$

oder:

$$A = v_1 \,.\, p_1 \,.\, \ln \frac{v_2}{v_1}; \qquad (2)$$

A sei der Kürze halber die sphärische Arbeit genannt.

Dieselbe Arbeit leistet das Volumen v_1 eines beliebigen idealen Gases vom Drucke p_1 und der absoluten Temperatur T_1, wenn es bei konstanter Temperatur T_1, also isotherm expandiert, so dass nach der Expansion das Volumen $= v_2$ und der Druck $= p_2$ ist.

Diese Expansionsarbeit ist:

$$A = v_1 \,.\, p_1 \,.\, \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad (3)$$

oder:

$$A = v_1 \,.\, p_1 \,.\, \ln \frac{v_2}{v_1}. \qquad (4)$$

Die Gleichungen (1) und (3), (2) und (4) sind völlig identisch. Bei einer Gassäule von einheitlicher Temperatur verhält sich also jedes Masseteilchen in jeder beliebigen Höhenlage h_x (Druck p_x) so, als ob es durch eigene Energie von der Basis der Säule h_1 (Druck p_1) zur Höhe h_x emporgestiegen sei. Diese Arbeitsleistung kam zustande, indem die Masseteilchen isotherm expandierten vom Volumen v_1 (Druck p_1) nach dem Volumen v_x (Druck p_x). Ein Temperaturabfall, d. h. eine

[1]) Dabei ist Voraussetzung, dass sich die Dichten $d_1 : d_2$ verhalten, wie $p_1 : p_2$. Genau zutreffend ist das, wie wir wissen, nicht.

Energieverminderung der Gasmasse trat aber dabei nicht ein, weil in jedem Moment ein der Arbeitsleistung gleichwertiger Energiezusatz von aussen her der Gasmasse zugeführt wurde; die Molekulargeschwindigkeit blieb unvermindert dieselbe; denn die Einwirkung der Gravitation wurde durch die Einwirkung der äussern Erwärmung kompensiert. Für die Gassäule von einheitlicher Temperatur bestehen einfache Beziehungen zwischen Höhe der Gassäule und Weg der Molekülmasse; Temperatur und Beschleunigung; Expansionsarbeit, äusserer Wärmezufuhr und Arbeitsleistung der Moleküle (sphärische Arbeit).

Für ein g-Molekül vom Drucke p_1, v_1, T_1 kommt man auf Grund derselben Entwicklung zu:

$$A = 84700 \cdot T_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ cmg} \tag{5}$$

$$A = 0{\cdot}0819 \cdot T_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ atm}. \tag{6}$$

Erfährt das Volumen v_1 eines Gases vom Drucke p_1 und der absoluten Temperatur T_1 eine Zustandsänderung nach v_2, p_2, T_2, so gilt für diese Zustandsänderung die Gleichung:

$$A = v_1 \cdot p_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_1 + T_2}{2\,T_1} = \text{sphärische Arbeit } (A), \tag{7}$$

deren Deutung aus dem Vorausgeschickten sich ergibt.

Ist diese Zustandsänderung von einer Vergrösserung des Volumens v_1 begleitet, so spricht man von einer Expansion des Gases. Bei jeder Expansion kann eine mechanische Arbeit geleistet werden, die mit EA = Expansionsarbeit bezeichnet sei. Die Expansionsarbeit steht zur sphärischen Arbeit in einfacher Beziehung. Es ist:

$$A = EA + VA \tag{8}$$

$$A = \text{sphärische Arbeit} = v_1 \cdot p_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_1 + T_2}{2\,T_1}$$

$$EA = \text{Expansionsarbeit (maximale)}$$

$$VA = \text{Volumarbeit} = p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2.$$

Bei der isothermen Expansion ist $T_1 = T_2$; daher wird:

$$A = v_1 \cdot p_1 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$VA = 0; \text{ denn } p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2 = p_1 \cdot v_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$$A = EA.$$

$$v_1 \cdot p_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = EA. \text{ Isotherme Expansion.} \tag{9}$$

Die Gassäule im konvektiven Gleichgewicht — die adiabatische Expansion.

Wie bereits zu Anfang entwickelt, hat eine Sauerstoffgassäule von 1064·7 m Höhe, deren Aufbau ohne Zufuhr äusserer Energie erfolgte, an der Basis die Temperatur 273° absolut, in 1064·7 m die Temperatur 261·51°. Ihr Aufbau geschah nach den Gesetzen der Gravitation. Der Druck an der Basis ist $p_1 = 10{\cdot}330$ kg; der Druck p_2 in 1064·7 m ist:

$$1064{\cdot}7 = \frac{18392}{1{\cdot}1055} \cdot \log \frac{10330}{x} \cdot \frac{273 + 261{\cdot}51}{2 \,.\, 273}$$

$$x\,(p_2) = 8886 \text{ kg}.$$

Expandiert sich ein Volumen Sauerstoff adiabatisch vom Drucke 10330 nach dem Drucke 8886 (p_2), so erfolgt ein Temperaturabfall von 273 auf 261·51°:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1-\frac{1}{k}} \qquad \text{(Poissonsche Gleichung)}$$

$$\frac{261{\cdot}51}{273} = \cdot \left(\frac{8886}{10330}\right)^{1-\frac{1}{1{\cdot}4}},$$

d. h. die Gassäule von 1064·7 m befindet sich im konvektiven Gleichgewicht. Jeder Bestandteil dieser Gassäule in jeder beliebigen Höhe (h_x Druck p_x) verhält sich bezüglich Temperatur, Druck, Gesamtenergie so, als ob dieser Bestandteil von der Basis der Säule auf Kosten seiner eigenen Energie unter Überwindung der Erdanziehung zur Höhe h_x emporgestiegen sei. Die Temperatur-, Druck- und Energiedifferenzen in verschiedenen Höhen (h_x) entsprechen diesen Fallhöhen vollständig.

Die fortschreitende Bewegung einer Sauerstoffmolekülmasse 19·62 kg, die senkrecht zur Erde sich fortbewegt, sei pro Sekunde = 461·21 m $= \sqrt{\frac{3 \,.\, 10303 \,.\, 9{\cdot}81}{1{\cdot}4292}} = u$

Der Molekulargeschwindigkeit 461·21 m entspricht die Temperatur 273° absolut $= T_1$

Der Weg des Moleküls sei 1064·7 m = der Höhe der Sauerstoffgassäule h

$$h = \frac{18392}{1{\cdot}1055} \cdot \log \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_1 + T_2}{2 \,.\, 273}$$

Die Abnahme der Geschwindigkeit in $2^1/_2$ Sek. ist $2^1/_2 \,.\, 4{\cdot}204$ m = 9·81 m $= t \,.\, 4{\cdot}204$ m

Die Endgeschwindigkeit ist 461·21 — 9·81 m = 451·4 m pro Sekunde $= u - (t \,.\, 4{\cdot}204) = u_1$

Der Molekulargeschwindigkeit 451·4 m entspricht die Temperatur 261·51 $= T_2$

Die mittlere Geschwindigkeit ist $\frac{461{\cdot}21 + 451{\cdot}4}{2}$

$= 456{\cdot}305$ m $= \frac{u + u_1}{2}$.

Der Weg des Moleküls ist $= 2^1/_3 \,.\, 456{\cdot}305$ m

$= 1064{\cdot}7$ m $= t \,.\, \left(\frac{u + u_1}{2}\right)$.

Der Differenz d. molekularen Geschwindigkeiten am Anfang und Ende dieses Wegs entspricht:

a die Temperaturdifferenz $273 - 261{\cdot}51 = 11{\cdot}49^0$		$= T_1 - T_2$
b die Differenz in der Molekularenergie	$= 8952{\cdot}7$ mkg	$= \left(\frac{m}{2} u^2 - \frac{m}{2} u_1^2\right)$
c die Differenz in der Atomenergie	$= 5968{\cdot}5$ „	$= \frac{2}{3}\left(\frac{m}{2} u^2 - \frac{m}{2} u_1^2\right)$
d die Differenz in der Volumarbeit	$= 5968{\cdot}5$ „	$= v_1 \,.\, p_1 - v_2 \,.\, p_2$
Die Summe der Differenzen $b + c + d$ ist	$= 20889{\cdot}7$ mkg	= sphärische Arbeit
		$= v_1 \,.\, p_1 \,.\, \ln \frac{p_1}{p_2} \,.\, \frac{T_1 + T_2}{2\,T_1}$

Dem Temperaturabfall von $11{\cdot}49^0$ entspricht eine Wärmemenge, die 20889·7 mkg äquivalent ist.

Dem Temperaturabfall um 1^0 entspricht für das Gasgewicht, das in 1 cbm von 0^0 und 760 mm enthalten ist, die mechanische Arbeit von 132·51 mkg $\left(\text{für Gase } \frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}4}\right)$.

Nach dem Vorausgeschickten gilt:

Die Höhe der Luftsäule im konvektiven Gleichgewicht ist $= h$:

$$h = 18392 \,.\, \log \frac{p_1}{p_2} \,.\, \frac{T_1 + T_2}{2 \,.\, 273}.$$

Das Gewicht von v_1 cbm $(p_1 T_1)$ ist:

$$\frac{1{\cdot}293 \,.\, p_1 \,.\, 273 \,.\, v_1}{10330 \,.\, T_1} \text{ kg}.$$

Die Arbeit A zur Hebung dieser Masse auf die Höhe h ist:

$$\left.\begin{aligned} A &= 18392 \,.\, \log \frac{p_1}{p_2} \,.\, \frac{T_1 + T_2}{2 \,.\, 273} \,.\, \frac{1{\cdot}293 \,.\, p_1 \,.\, 273 \,.\, v_1}{10330 \,.\, T_1} \\ &= v_1 \cdot p_1 \,.\, \ln \frac{p_1}{p_2} \,.\, \frac{T_1 + T_2}{2\,T_1} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Ebenso ist:

$$A = T_1 - T_2 \,.\, \frac{132{\cdot}51 \,.\, v_1 \,.\, p_1 \,.\, 273}{10330 \,.\, T_1}.$$

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} = \frac{1}{7} \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (10)$$

Bei der Gassäule im konvektiven Gleichgewicht wird die sphärische Arbeit geleistet (ohne äussere Einwirkung) durch die Molekular-, Atom- und Volumenergie. Diese verhalten sich wie $3:2:2$ $\left(\text{wenn } \frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}4}\right)$.

$$A = EA + VA. \tag{8}$$

$$VA = \frac{2}{7} A.$$

$$A = \frac{2}{7} A + EA.$$

$$EA = \frac{5}{7} A = \frac{1}{1{\cdot}4} A = \frac{C_v}{C_p} A. \quad \text{(Adiabatische Expansion.)}$$

$$EA = \frac{C_v}{C_p} v_1 . p_1 \ln \frac{p_1}{p_2} . \frac{T_1 + T_2}{2 T_1} . \quad \text{(Adiabatische Expansion.)} \tag{11}$$

$$VA = v_1 . p_1 - v_2 . p_2 .$$

$$EA = \frac{5}{2} (v_1 . p_1 - v_2 . p_2) = \frac{5}{2} v_1 . p_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right). \quad \left(\begin{matrix}\text{Adiabatische} \\ \text{Expansion}\end{matrix}\right) \tag{12}$$

$$\frac{5 . v_1 . p_1}{2} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{1 . v_1 . p_1}{1{\cdot}4} \ln \frac{p_1}{p_2} . \frac{T_1 + T_2}{2 T_1} .$$

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} = \frac{1}{7} \ln \frac{p_1}{p_2} . \quad \text{(Adiabatische Expansion.)} \tag{10}$$

Die Gassäule von maximaler Dichte. Die Expansionsarbeit = 0.

Eine Gassäule von ausserordentlich einfachem Aufbau ist die Gassäule von maximaler Dichte. Denkt man sich eine Gassäule — Sauerstoff — auf der Basis so aufgebaut:

dass die Grundfläche gleich 1 . 1 m ist; die Höhe betrage 760·508 m. An der Basis sei der Druck gleich 760 mm, die Temperatur gleich 0°. Jeder Kubikmeter in jeder Höhenlage soll 1·4292 kg wägen. Jeder folgende Kubikmeter weist daher einen um 1·4292 kg geringern Druck pro Flächeneinheit auf als der tiefer liegende. Jeder folgende Kubikmeter ist daher um 0·0377° kälter.

$$10330 . (1 - 0{\cdot}003665\, t) = 10330 - 1{\cdot}4292$$

$$t = 0{\cdot}0377°.$$

Die Temperatur in 760·508 m Höhe ist daher $-28{\cdot}68°$. Der Temperatur entsprechend ist in 760·508 m der Druck pro 1 qm:

$$10330\,(1 - 0{\cdot}003665 . 28{\cdot}68) = 9243{\cdot}1 \text{ kg } (680{\cdot}14 \text{ mm } Hg).$$

Dem Aufbau der Gassäule entsprechend, ist in 760·508 m der Druck pro 1 qm:

$$10330 - (760{\cdot}508 \,.\, 1{\cdot}4292) = 9243{\cdot}1 \text{ kg } (680{\cdot}14 \text{ mm } Hg).$$

Das Gewicht der Gassäule ist:

$$760{\cdot}508 \,.\, 1{\cdot}4292 = 1086{\cdot}906 \text{ kg}.$$

Die Differenz der Drucke $p_1 - p_2$ ist gleich dem Gewicht:

$$10330 - 9243{\cdot}1 = 1086{\cdot}9 \text{ kg}.$$

Die Arbeitsleistung zur Hebung des obersten Kubikmeters ist:

$$760{\cdot}508 \,.\, 1{\cdot}4292 = 1086{\cdot}9 \text{ kg}.$$

Der Druck p_2 ist in 760·508 m Höhe nach der barometrischen Höhenformel:

$$760{\cdot}508 = \frac{18392}{1{\cdot}1055} \cdot \log \frac{760}{x} \cdot \frac{273 + 244{\cdot}32}{2 \,.\, 273}$$

$$(p_2)\, x = 680{\cdot}14 \text{ mm}.$$

Nach obigen Ausführungen ist $p_2 = 680{\cdot}13$ mm.

Eine solche Gassäule hat darin Ähnlichkeit mit einer Flüssigkeit, dass ihre Dichte in allen Teilen die gleiche ist. Sie repräsentiert einen labilen Gleichgewichtszustand. Würde eine weitere Abkühlung der obern Partien eintreten, so müssten dieselben herabstürzen. Diese Gassäule verhält sich so, als ob ihre Masseteilchen durch isotherme Expansion zunächst in 760·508 m gehoben worden seien und dann nachträglich eine Abkühlung auf $-28{\cdot}68^0$ erfuhren. Die Expansionsarbeit ist gleich 0; denn v_1 ist gleich v_2.

$$A = EA + VA.$$

$$\underline{EA = 0.}$$

$$A = VA.$$

$$A = v_1 \,.\, p_1 \,.\, \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_1 + T_2}{2T_1}.$$

$$\underline{VA = v_1 \,.\, p_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).}$$

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} = \frac{1}{2} \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad \text{(Gassäule von max. Dichte)} \quad (13)$$

Die einatomigen Gase.

Nur für die zweiatomigen Gase, bei denen $\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}4}$ ist, gelten die bisherigen Ausführungen. Für die Gase, deren Molekül aus einem

Atom besteht — deren $\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}666}$ ist —, beträgt die Beschleunigung pro Sekunde $^3/_5 . 9{\cdot}81\,\text{m} = 5{\cdot}886\,\text{m}$. Für 19·62 kg Argon z. B. von 0° und 760 mm berechnet sich ebenso wie beim Sauerstoff:

$$u = \sqrt{\frac{3 . 10330 . 9{\cdot}81}{1{\cdot}782}} = 413{\cdot}04\,\text{m} \text{ (bei } 273° \text{ abs.)}$$

$$u^2 = 170601{\cdot}5\,\text{mkg}$$

$$lk = \frac{m}{2} . u^2 = 170601{\cdot}5\,\text{mkg} \qquad = 170601{\cdot}5\,\text{mkg}$$

$$lk_1 = \frac{m}{2} \cdot (u - 9{\cdot}81)^2 \qquad = 162594{\cdot}4\,\text{mkg}$$

Differenz der lebendigen Kraft	=	8007·1 mkg
Atomenergiedifferenz	=	0
Volumarbeit $^2/_3$. 8007·1	=	5338·1 mkg
Summe: Energieverlust	=	13345·2 mkg
Arbeitsleistung in $1^2/_3$ Sekunden = 680·225 . 19·62	=	13345·2 mkg

$$\text{Weg} = 1^2/_3 . \left(\frac{413{\cdot}04 + 403{\cdot}23}{2}\right) = 680{\cdot}225\,\text{m}$$

Temperaturabfall = 273 — 260·19 = 12·81°

$$273 : x = 170601{\cdot}5 : 162594{\cdot}4$$

$$x = 260{\cdot}19$$

Dem Temperaturabfall von 12·81° entspricht = 13383·0 mkg
(19·62 . 12·81 . 0·125 . 426).

Für das Gasgewicht eines Kubikmeters von 0° und 760 mm entspricht bei den einatomigen Gasen, deren $\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}666}$ ist, dem Temperaturabfall um 1° eine Arbeitsleistung von 94·65 mkg (bei konst. p). Bei gleichem Expansionsgrad kühlen sich die einatomigen Gase weit stärker ab als die mehratomigen; sie sind vorzüglich als Kälteträger zu verwerten.

Die allgemeine Expansionsgleichung:

$$EA = A - VA \tag{8}$$

und die adiabatische Expansionsgleichung:

$$EA = \frac{C_v}{C_p} A \tag{11}$$

gelten sowohl für die ein- als mehratomigen Gase. Zwischen Dämpfen und idealen Gasen bestehen manche Ähnlichkeiten; der mechanische Aufbau einer Dampfsäule muss entsprechend dem einer Gassäule sein; doch liegen die Gesetzmässigkeiten hier wenig einfach, weil die Dichte der Dämpfe nicht die einfachen Beziehungen zu Temperatur und Druck aufweist. Das Verhältnis $\frac{C_v}{C_p}$ wird bei den mehratomigen Gasen immer

grösser. Für ein Gas, dessen $\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1}$ ist (oder dieser Zahl nahekommt), wird das Verhältnis von Atomenergie zu Molekularenergie gleich $\infty : 1$. Für eine endlich grosse Atomenergie eines solchen Gases wird die Molekularenergie gleich Null; ebenso würde die Beschleunigung seines Moleküls infolge der Erdanziehung und auch seine Volumarbeit gleich Null sein. Ein solches Gas übte keinen Druck aus; es hätte kein Gewicht; es hätte in jeder Entfernung von der Erde gleiche Dichte; es expandiert nicht. Nähert es sich der Erde, so wächst seine Atomenergie. Die Beschleunigung der Molekulargeschwindigkeit infolge der Gravitation ist:

a) bei den einatomigen Gasen $\left(\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}666} = \frac{3}{5}\right) = 5{\cdot}886$ m pro Sek.

b) „ „ zweiatomigen „ $\left(\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}4} = \frac{5}{7}\right) = 4{\cdot}204$ m „ „

c) „ „ dreiatomigen „ $\left(\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1{\cdot}286} = \frac{7}{9}\right) = 3{\cdot}27$ m „ „

d) „ Gasen, deren $\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1}$ ist $= 0$ „ „

Für v cbm eines idealen Gases vom Druck p (in kg pro qm) ist:

a) die Molekularenergie: $\frac{3}{2} v \,.\, p$

b) die Atomenergie: $v \,.\, p \frac{(5C_v - 3C_p)}{2(C_p - C_v)}$ oder: $v \,.\, p \frac{(3C_p - 5C_v)}{2(C_v - C_p)}$

für die einatomigen Gase erhält man $v \,.\, p \,.\, 0 = 0$

„ „ zweiatomigen „ „ „ $v \,.\, p \,.\, 1 = (v \,.\, p)$

„ „ dreiatomigen „ „ „ $v \,.\, p \,.\, 2 = 2 \,.\, (v \,.\, p)$

„ das Gas, dessen $\frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{1}$ wäre, erhält man $\frac{v \,.\, p \,.\, 2}{0 \,.\, 2} = \infty$

Das Gewicht eines Gases.

Jedes einzelne Gasmolekül erfährt durch die Erdanziehung eine Ablenkung oder eine Verminderung, bzw. Vergrösserung seiner lebendigen Kraft. Die Resultante aller dieser ablenkenden Kräfte ist die Differenz der senkrecht gerichteten Drucke. Die Differenz der Druckwirkungen einer Gasmasse, die senkrecht zur Erdoberfläche gerichtet sind, ist konstant. Man mag das Gas erwärmen, abkühlen, komprimieren, expandieren; die Drucke wachsen oder nehmen ab; die Differenz der senkrecht gerichteten Drucke — eine Folge der Erdanziehung — bleibt konstant; sie ist das Eigengewicht des Gases.

Temperatur- und Druckgleichgewicht eines Gases.

Im Temperaturgleichgewicht befinden sich zwei Gasmassen, wenn die einzelnen Moleküle gleiche lebendige Kräfte haben. Im Druckgleichgewicht sind zwei Gasmassen, wenn die Summe der lebendigen Kräfte der Moleküle dieselbe Grösse ist. Ein Gasvolumen kann in allen Teilen dieselbe Temperatur besitzen; ein einheitlicher Druck durch die ganze Gasmasse hindurch kann jedoch nicht bestehen. Von einem Druckgleichgewicht zweier verschiedener Gase kann man daher streng genommen nicht sprechen.

Robert Mayer wies bereits 1842 darauf hin, dass zwischen Fallkraft, Wärme, Licht, Elektrizität Beziehungen bestehen; sie sind nach seiner Auffassung verschiedene Erscheinungen eines und desselben Objekts. Tatsächlich ist die Molekular- und Atomenergie eines Gases eine Funktion der Gravitation. Die genaue Übereinstimmung der aus den Fallgesetzen hergeleiteten Formeln über die Expansion eines Gases mit den bekannten Formeln und Tatsachen kann keine zufällige sein. Damit erhält die kinetische Gastheorie eine weitere Begründung.

Studien zur chemischen Affinität. VII.

Doppelsalzbildung und doppelte Umsetzung.

Von

J. N. Brönsted.

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 3. 12.)

Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit sind die Prinzipien, die ich früher[1]) zur Messung der Affinität von doppelten Umwandlungen angegeben habe, experimentell ausgearbeitet und angewandt worden. Es war mir erstens daran gelegen, den allgemeinen Charakter der Prinzipien durch experimentelle Tatsachen zu erläutern, zweitens aber die Messungen an solchen Systemen ausführen zu können, bei welchen eine Verwertung der Zahlen vom Standpunkte der Thermodynamik und Atomistik recht leicht durchgeführt werden konnte. In letzterer Hinsicht sind die in dieser Arbeit behandelten Beispiele wohl noch nicht so einfach, wie es wünschenswert wäre. Die Aufgabe wird aber weiter verfolgt mit besonderer Rücksicht auf möglichste Einfachheit der sich umwandelnden Systeme.

Es wird vielleicht angemessen sein, ganz kurz an das Prinzip der Affinitätsmessung zu erinnern. Es ist dabei der Hauptgedanke, z. B. wenn es sich um eine Umwandlung wie die folgende:

$$KNO_{3\,kr.} + NaClO_{3\,kr.} \rightarrow KClO_{3\,kr.} + NaNO_{3\,kr.}$$

handelt, durch Zusatz eines Fremdelektrolyten, z. B. Natriumchlorid, im kristallinischen Zustand zum Nitratgemisch und zum Chloratgemisch ein chemisches Potential in bezug auf einen vierten Stoff, in diesem Falle auf Kaliumchlorid, zu erzeugen und dann dieses Potential in den beiden Fällen elektrometrisch zu messen. Im Falle des Kaliumchlorids wird diese Bestimmung am leichtesten ausgeführt mittels eines Doppelsalzes, in dem das Kaliumchlorid als „Additionskomponente“[2]) auftreten

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 841 (1911).

[2]) Loc. cit. und Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 129 (1911).

kann. Die Aufgabe war daher zunächst, solche Doppelsalze ausfindig zu machen, die für eine derartige elektrometrische Untersuchung geeignet wären.

Diesen Zweck verfolgend habe ich zuerst die Stabilitätsverhältnisse des Cuprokaliumchlorides und Bleikaliumchlorides studiert, dann die Bildungsaffinität der betreffenden Doppelsalze ermittelt und schliesslich die Affinität der Umwandlungen zwischen Alkalichloriden, -nitraten und -chloraten nach der oben erwähnten Methode gemessen. Daran schliessen sich Messungen über die Umwandlung zwischen Alkalichloriden und -sulfaten, die nach einer andern auch früher[1]) angegebenen Methode ausgeführt worden sind.

Die Untersuchungen der Cuprosalze sind von Frl. Inga Mynster, die der Bleisalze von Herrn Sören Sak ausgeführt worden. Ich möchte auch an dieser Stelle meinen beiden Mitarbeitern für ihren Eifer und ihre grosse Sorgfalt bei der Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

I. Kaliumcuprochlorid.

1. Das Gleichgewichtsdiagramm.

Durch die Untersuchungen von Bodländer und Storbeck[2]) ist das Gleichgewicht zwischen Cuprochlorid und Kaliumchloridlösungen bis zur Konzentration $c = 0{\cdot}05$-norm. festgestellt worden. In diesem Konzentrationsbereich, und zwar bei ca. 0·01-norm. Kaliumchlorid, zeigt sich ein Minimum auf der Löslichkeitskurve, während bei $c = 0{\cdot}05$ die Löslichkeit etwa denselben Wert hat wie bei reinem Wasser. Wir müssen dann annehmen, dass bei steigender Kaliumchloridkonzentration die Löslichkeit des Cuprochlorids noch stärker steigen wird, bis Gleichgewicht mit dem Doppelsalz $CuCl.2KCl$, das von Mitscherlich[3]) und von Wells und Hurlburt[4]) dargestellt worden ist, eintritt.

Zur Feststellung des vollständigen Löslichkeitsdiagramms, wodurch über die Existenz anderer Verbindungen als die oben genannte entschieden werden konnte, wurde nun eine Reihe von Löslichkeitsmessungen ausgeführt, indem Lösungen mit verschiedenem Gehalt an Cupro- und Kaliumchlorid mit diesen Salzen und Doppelsalz bis zur Erreichung des Gleichgewichts geschüttelt wurden. In abgewogenen Proben wurde dann Kupfer und Chlor titrimetrisch bestimmt. Es wurde

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 206.
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **31**, 1, 458 (1902).
[3]) Ann. Chim. Phys. [2] **73**, 384 (1840).
[4]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **10**, 157 (1895).

sowohl bei der Rotation wie bei der Analyse sorgfältig darauf geachtet, Sauerstoff fernzuhalten, indem die Lösungen nur mit einer Kohlendioxydatmosphäre in Berührung gebracht wurden.

Die Ergebnisse der bei $t = 22{\cdot}0$ ausgeführten Messungen sind unten in Tabelle 1 verzeichnet. In erster, zweiter und dritter Kolonne sind die in 1 g Lösung enthaltenen Gewichtsmengen der drei Komponenten: Cuprochlorid, Kaliumchlorid und Wasser aufgeführt. In vierter und fünfter Kolonne ist die Molarität angegeben, als Mol pro Kilo Wasser ausgedrückt. Eine entsprechende graphische Darstellung der Zahlen zeigt Fig. 1 und Fig. 2.

Tabelle 1.

Gramm in 1 g Lösung:			Mol in 1000 g H_2O:	
CuCl	*KCl*	H_2O	*CuCl*	*KCl*
0·00115	0·0387	0·9601	0·012	0·540
0·00405	0·0656	0·9303	0·044	0·945
0·00861	0·0824	0·9090	0·096	1·215
0·0137	0·0984	0·8879	0·156	1·486
0·0219	0·1133	0·8648	0·256	1·756
0·0390	0·1406	0·8204	0·480	2·298
0·0484	0·1530	0·7986	0·612	2·569
0·0615	0·1639	0·7746	0·795	2·837
0·0719	0·1747	0·7534	0·963	3·109
0·0863	0·1839	0·7298	1·193	3·378
0·1043	0·2027	0·6930	1·519	3·919
0·1084	0·2018	0·6898	1·585	3·927
0·1021	0·2031	0·6948	1·483	3·918
0·1204	0·2095	0·6701	1·813	4·191
0·1332	0·2164	0·6504	2·067	4·460
0·1621	0·2330	0·6049	2·705	5·165
0·1723	0·2384	0·5893	2·950	5·424
0·1907	0·2374	0·5719	3·365	5·565
0·2148	0·2516	0·5336	4·062	6·321
0·2145	0·2506	0·5349	4·046	6·281
0·2149	0·2549	0·5302	4·090	6·446
0·1548	0·2387	0·6065	2·575	5·276
0·1473	0·2363	0·6164	2·411	5·139
0·1399	0·2357	0·6244	2·261	5·061
0·1439	0·2389	0·6172	2·353	5·189
0·1451	0·2363	0·6186	2·367	5·122
0·1155	0·2320	0·6525	1·786	4·767
0·1139	0·2350	0·6511	1·765	4·838
0·0953	0·2359	0·6688	1·438	4·728
0·0735	0·2349	0·6916	1·072	4·553
0·0555	0·2389	0·7056	0·794	4·539
0·0453	0·2404	0·7143	0·640	4·511

Tabelle 1 (Fortsetzung).

CuCl	*KCl*	H_2O	*CuCl*	*KCl*
0·0366	0·2433	0·7201	0·513	4·529
0·0314	0·2503	0·7183	0·441	4·671
0·0285	0·2499	0·7216	0·399	4·643
0·0265	0·2523	0·7212	0·371	4·689
0·0220	0·2628	0·7152	0·310	4·926
0·0193	0·2687	0·7120	0·274	5·059
0·0176	0·2698	0·7126	0·249	5·075
0·0193	0·2703	0·7104	0·274	5·101
0·0160	0·2706	0·7134	0·226	5·085
0·0124	0·2668	0·7208	0·174	4·963
0·0058	0·2632	0·7310	0·080	4·827
0·000	0·2568	0·7432	0·000	4·639

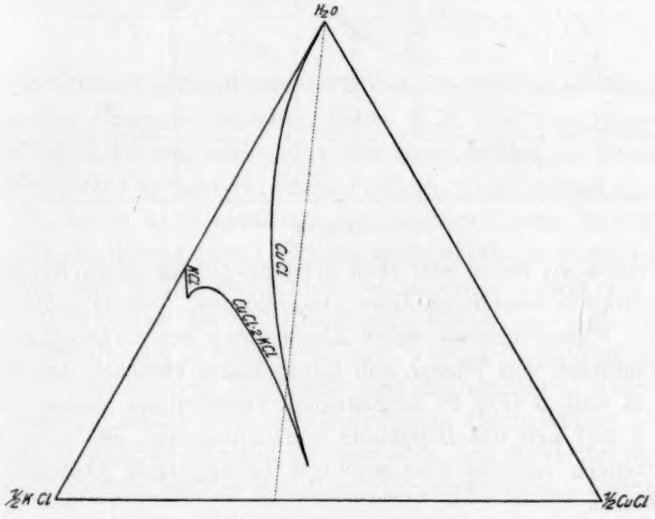


Fig. 1.

Wie aus der Tabelle und der graphischen Darstellung ersichtlich, lässt sich das Gleichgewicht durch drei Kurvenäste darstellen, und das System kann also unter den Versuchsbedingungen nur drei Bodenkörper enthalten, nämlich die beiden Komponenten *CuCl* und *KCl* und ein Doppelsalz: $CuCl.2KCl$. Diese Verbindung, deren Darstellung durch die aus der Figur zu entnehmenden Gleichgewichtsdaten erleichtert wird, ist ein schneeweisser, gewöhnlich grosskristallinischer Stoff, der in gewöhnlicher Luft ziemlich beständig ist. Er muss in konzentrierter Lösung in hohem Masse komplex sein. Bei der höchsten Konzentration, die im Gleichgewicht mit dem Cuprochlorid erreicht wird, ist die Cuprochlorid-

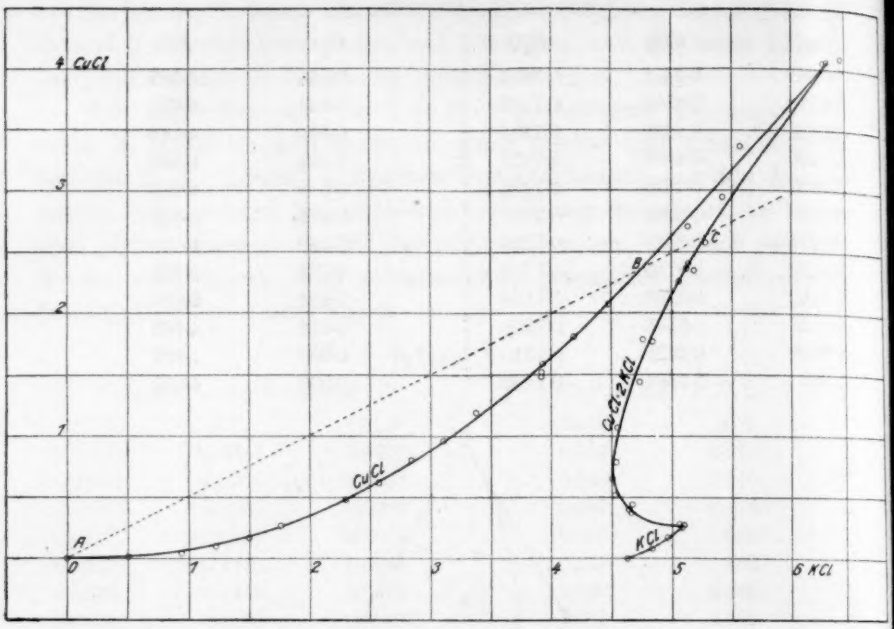


Fig. 2.

konzentration 4·1 molar oder etwa 1700 mal grösser als die Konzentration der gesättigten wässerigen Cuprochloridlösung. Das Doppelsalz selbst wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung von Cuprochlorid, wenn die Verhältnisse von Wasser und Cuprochlorid zwischen den durch die Punkte *A* und *B* (Fig. 2) dargestellten Verhältnissen liegen. Zwischen *B* und *C* löst sich das Doppelsalz vollkommen auf. Bei noch kleinern Wassermengen entsteht eine gesättigte Lösung ohne Abscheidung von Cuprochlorid.

Während die Löslichkeit des Cuprochlorids durch geringen Kaliumchloridzusatz zuerst erniedrigt wird, um dann bei steigendem Zusatz wieder zu wachsen, wird die Löslichkeit des Kaliumchlorids durch Cuprochloridzusatz sofort erhöht. Die Schnittpunkte der drei Kurvenäste, in denen zwei Bodenkörper koexistieren, sind durch besondere Versuche bestimmt worden, bei denen das Gleichgewicht sich mehrmals von beiden Seiten einstellte. Als Mittel dieser Bestimmungen können folgende Daten angeführt werden.

Tabelle 2.

	I	II
KCl	6·3	5·1
CuCl	4·1	0·27

Die unter I angeführten Zahlen beziehen sich auf das Gleichgewicht Cuprochlorid-Doppelsalz, die unter II auf das Gleichgewicht Doppelsalz-Kaliumchlorid. Die Konzentrationen bedeuten Mol/Kilo Wasser.

2. Die Bildungsaffinität.

Nachdem es sich durch die oben angeführten Beobachtungen herausgestellt hatte, dass nur eine Verbindung zwischen Kaliumchlorid und Cuprochlorid bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist, wurde die Messung der Bildungsaffinität, die nunmehr nach früher[1]) mitgeteilten Prinzipien ausgeführt werden konnte, in Angriff genommen. Die dazu nötige galvanische Doppelkombination, die prinzipiell nach folgendem Schema darzustellen war:

$$Cu \left| \begin{matrix} CuCl.2KCl_{kr.} \\ KCl_{kr.} \end{matrix} \right| Cl-Cl \left| CuCl_{kr.} \right| Cu$$

wurde aus Einzelkombinationen verschiedener Zusammensetzung aufgebaut. In den Cuprochloridketten, deren *E. K.* von dem Charakter der elektrolytischen Lösung unabhängig sein muss, wurden als kristallinische Stoffe neben dem Cuprochlorid Natriumchlorid und Doppelsalz $CuCl.2KCl$ angewandt, ferner auch verdünnte Kaliumchloridlösung, in allen Fällen mit Wasser als Lösungsmittel. Um die völlige Einheitlichkeit der Lösung zu sichern, wurden die festen Stoffe — natürlich ausser dem Kalomel, das mit Quecksilber als Chloridelektrode diente — über das ganze Element verteilt. Die Doppelsalzelemente wurden in gleicher Weise nur mit einem Gemisch von Doppelsalz und Kaliumchlorid aufgebaut. In einem Element wurde statt des Doppelsalzes Cuprochlorid genommen, das natürlich dann nicht stabil ist, aber doch, wie die elektromotorischen Messungen zeigten, längere Zeit hindurch unverwandelt bestehen kann.

Die vollständigen Elementtypen sind also z. B. folgender Gestalt:

$$Cu \left| \begin{matrix} CuCl.2KCl_{kr.} & CuCl.2KCl_{kr.} \\ KCl_{kr.} & KCl_{kr.} \\ & HgCl_{kr.} \\ \text{ges. wäss. Lösung} & \end{matrix} \right| Hg \quad \text{(Doppelsalzelemente)}$$

$$Cu \left| \begin{matrix} CuCl_{kr.} & CuCl_{kr.} \\ NaCl_{kr.} & NaCl_{kr.} \\ & HgCl_{kr.} \\ \text{ges. wäss. Lösung} & \end{matrix} \right| Hg \quad \text{(Cuprochloridelemente)}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 129 (1911).

in denen der Übersichtlichkeit halber die Kathoden- und Anodengemische für sich geschrieben worden sind. Tatsächlich sind ja oben die Lösungen an den beiden Elektroden praktisch identisch, und messbare Diffusionspotentiale treten somit nicht auf.

Als Kupferelektrode wurde ein hochprozentiges, breiartiges, elektrolytisch dargestelltes Amalgam angewandt. Wie Richards[1]) gezeigt hat, ist die Löslichkeit des Kupfers in Quecksilber ausserordentlich gering, und es entspricht diesem Befunde sehr gut, dass eine Verdünnung des von mir benutzten Amalgams auf das drei- und zehnfache Volumen von einer sehr geringen Änderung der E. K., bzw. 0·01 und 0·05 Millivolt begleitet war. Gegen reines, elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer zeigten die Amalgame aber eine nicht unbedeutende E. K., was darauf deutet, dass Quecksilber von Kupfer in fester Lösung aufgenommen wird.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der endgültigen Messungen angeführt. In erster Kolonne steht die Temperatur, in zweiter die E. K. der Doppelsalzelemente, in dritter die E. K. der Cuprochloridelemente, mit Cuprochlorid und Doppelsalz aufgebaut, und in der vierten Kolonne schliesslich die E. K. der mit Cuprochlorid und Natriumchlorid aufgebauten Elemente. Die Messungen sind mit der Genauigkeit 0·01 Millivolt ausgeführt; die Sicherheit der Zahlen erreicht jedoch keineswegs diesen Wert, und insbesondere tritt, wenn die Elemente längere Zeit sich selbst überlassen werden, eine geringe Abnahme der E. K. ein. In der Tabelle sind die Zahlen daher nur mit einer Genauigkeit von 0·1 Millivolt angeführt.

Tabelle 3.

t	π_1		π_2		π_3	
22·0	0·1980 0·1980	0·1980	0·1398 0·1394	0·1396	0·1396 0·1394	0·1395
39·9	0·2045 0·2045	0·2045	0·1474 0·1474	0·1474	0·1475 0·1475	0·1475
51·0	0·2095 0·2095	0·2095	0·1534 0·1532	0·1533	0·1529 0·1529	0·1529
63·2	0·2150 0·2149	0·2150	0·1590 0·1590	0·1590	0·1593 0·1588	0·1591

Ein Element, das mit *CuCl* und *KCl* dargestellt war, zeigte anfangs bei 22° den Wert $\pi = 0{\cdot}1380$, also die E. K. der Cuprochloridelemente. Nach einigen Tagen war aber der Wert $\pi = 0{\cdot}1999$ erreicht, woraus hervorgeht, dass die Umwandlung in Doppelsalz stattgefunden hat. Ferner sehen wir, dass die E. K. der Cuprochloridelemente, wie die Theorie verlangt, von dem zugesetzten Chlorid unabhängig ist, in-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 179 (1910).

dem die Werte mit Natriumchlorid, Doppelsalz und Kaliumchloridlösungen beinahe identisch sind.

Wenn wir nun das Mittel von π_2 und π_3 berechnen und dieses von π_1 abziehen, so finden wir die E.K. der Doppelsalzbildung. Der Wert derselben ist in Tabelle 4 unter π angegeben.

Tabelle 4.

t	π_1	$^1/_2(\pi_2 + \pi_3)$	π	π'
22·0	0·1980	0·1396	0·0584	0·0584
39·9	0·2045	0·1475	0·0570	0·0573
51·0	0·2095	0·1531	0·0564	0·0566
63·2	0·2150	0·1591	0·0559	0·0559

In der letzten Kolonne sind die Werte angeführt, die nach dem Interpolationsausdruck:

$$\pi = 0{\cdot}0597 - 0{\cdot}000060\, t$$

berechnet sind. Durch diesen Ausdruck ist somit die Bildungsaffinität des Doppelsalzes in elektromotorischem Masse gegeben.

Auf Kalorien umgerechnet, ergibt sich für den Vorgang:

$$CuCl_{kr.} + 2\,KCl_{kr.} \rightarrow CuCl.2\,KCl_{kr.},$$

die folgende Affinität:

$$\underline{A = 1380 - 1{\cdot}4\,t,}$$

während die Wärmetönung, nach dem zweiten Hauptsatz berechnet, den folgenden Wert zwischen 0 und 60° annimmt:

$$U = 1380 + 273\,.\,1{\cdot}4,$$

oder:

$$\underline{U = 1760.}$$

II. Die Kaliumbleichloride.

1. Das Gleichgewichtsdiagramm.

Unter den aus den Kaliumchlorid—Bleichloridschmelzen sich abscheidenden kristallinischen Verbindungen der beiden Komponenten[1]) ist nur eine, nämlich das Salz: $2\,PbCl_2.KCl$, auf nassem Wege von Wells[2]) dargestellt worden. Er erhielt aber ferner eine wasserhaltige Verbindung: $PbCl_2.KCl.^1/_3H_2O$. Über die Löslichkeits- und Stabilitätsverhältnisse dieser Verbindungen ist aber nichts Näheres bekannt.

Zur Feststellung der Gleichgewichte wurden Kaliumchloridlösungen mit Bleichlorid und den Doppelsalzen gesättigt, und der Gehalt an Blei und Chlor analytisch bestimmt. Wenn mit Bleichlorid- und Kalium-

[1]) Lorenz u. Ruckstuhl, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **51**, 71 (1906).

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **3**, 195 (1893).

chloridlösungen von hoher und mittlerer Konzentration gearbeitet wurde, zeigte sich eine Verminderung der Chlorkonzentration, der Bildung von festen Doppelsalzen entsprechend, und es war möglich, aus dieser Konzentrationsverminderung die Zusammensetzung der Doppelsalze zu ermitteln. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Wells wurden die beiden Formeln $2PbCl_2.KCl$ und $PbCl_2.KCl$ gefunden, wobei jedoch der Wassergehalt unbestimmt blieb und in anderer Weise festgestellt werden musste. Auf der Löslichkeitskurve zeigten sich vier Äste, den vier Bodenkörpern entsprechend, und die Koordinaten dieser Kurven gehen aus den in Tabelle 5 verzeichneten Zahlen hervor. In erster und zweiter Kolonne sind angeführt die in einem Kilogramm der gesättigten Lösung enthaltenen Grammäquivalente der beiden Salze $PbCl_2$ und KCl. In dritter und vierter Kolonne stehen die entsprechenden Daten für ein Kilogramm Wasser. Die Versuche sind bei 20·0° ausgeführt.

Tabelle 5.

Milli-Äq. $PbCl_2$ / Kilo Lösung	Äq. KCl / Kilo Lösung	Milli-Äq. $PbCl_2$ / Kilo Wasser	Äq. KCl / Kilo Wasser
17·80	3·18	23·42	4·18
16·56	3·05	21·50	3·96
15·50	2·91	19·85	3·73
14·76	2·77	18·66	3·50
13·96	2·66	17·45	3·33
13·16	2·47	16·17	3·03
13·08	2·45	16·06	3·01
12·94	2·40	15·80	2·93
12·26	2·36	14·92	2·87
12·86	2·35	15·63	2·86
12·44	2·30	15·03	2·78
11·84	2·29	14·30	2·77
11·38	2·24	13·70	2·70
10·60	2·20	12·72	2·64
11·98	2·19	14·35	2·62
10·46	2·14	12·47	2·55
10·22	2·10	12·13	2·49
9·82	2·04	11·60	2·41
9·34	1·965	10·96	2·31
8·94	1·884	10·42	2·20
7·86	1·575	8·92	1·79
7·72	1·526	8·72	1·744
7·66	1·404	8·56	1·570
7·46	1·324	8·29	1·472
7·36	1·224	8·11	1·348
7·38	1·223	8·13	1·347
7·30	1·127	7·98	1·231

Milli-Äq. $PbCl_2$ / Kilo Lösung	Äq. KCl / Kilo Lösung	Milli-Äq. $PbCl_2$ / Kilo Wasser	Äq. KCl / Kilo Wasser
7·34	1·122	8·01	1·225
7·36	1·059	8·00	1·152
7·48	1·022	8·10	1·107
7·52	0·988	8·13	1·068
7·70	0·930	8·28	1·000
7·82	0·880	8·38	0·943
8·24	0·821	8·79	0·875
8·42	0·783	8·96	0·833
8·84	0·719	9·36	0·761
9·54	0·639	10·03	0·672
10·68	0·575	11·18	0·602
12·32	0·523	12·85	0·545
12·38	0·503	12·88	0·523
12·36	0.483	12·85	0·502
12·56	0·475	13·04	0·497
12·48	0·458	12·95	0·475
13·24	0·375	13·65	0·387
14·52	0·299	14·88	0·306
19·00	0·195	19·33	0·199

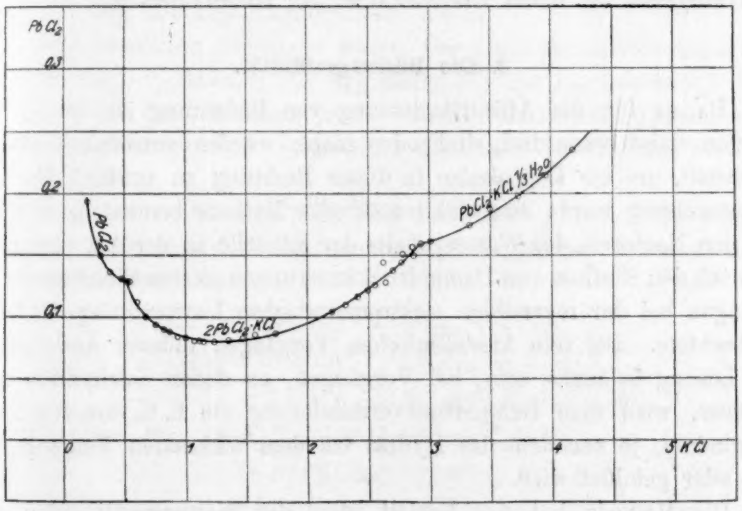


Fig. 3.

In Fig. 3 sind die Zahlen der dritten und vierten Kolonne graphisch wiedergegeben. Die drei Schnittpunkte der Kurven, die den Gleichgewichten: $PbCl_2 - 2\,PbCl_2 . KCl$, $2\,PbCl_2 . KCl - PbCl_2 . KCl\,{}^1/_3 H_2O$ und $PbCl_2 . KCl\,{}^1/_3 H_2O - KCl$ entsprechen, sind durch folgende Konzentrationen bestimmt:

Tabelle 6.

	I	II	III
$PbCl_2$	0·013	0·016	0·028
KCl	0·53	2·88	4·57

wo die Zahlen wiederum Grammäquivalente im Kilo Wasser bedeuten.

Die Kurven zeigen bis etwa 1-molare Lösung grosse Ähnlichkeit mit den früher für Ammoniumchlorid—Bleichlorid gefundenen[1]), und das Gleichgewicht zwischen Bleichlorid und dem ersten Doppelsalz liegt in beiden Fällen sehr nahe bei derselben Konzentration. Während die Kurve des Ammoniumbleichlorids $2\,PbCl_2 . NH_4Cl$ bis zur gesättigten Kaliumchloridlösung festgelegt werden kann, tritt bei dem Kaliumchloridgleichgewicht schon bei $c = 2{\cdot}88$ ein neues Doppelsalz auf.

Bei der KCl-Konzentration $c > 3$ fand ich einige Male eine Bleichloridlöslichkeit, die viel kleiner war als die aus der Kurve interpolierte. Es ist möglich, dass in diesen Versuchen eines der Doppelsalze $PbCl_2 . 2\,KCl$ oder $PbCl_2 . 4\,KCl$, die aus der $PbCl_2$—KCl-Schmelze erhalten worden sind, sich abgeschieden hat, und dass daher das ganze Kurvensystem bei hoher Konzentration ein metastabiles ist.

2. Die Bildungsaffinität.

Da es für die Affinitätsmessung von Bedeutung ist, ob die benutzten Salze wasserfrei sind oder nicht, wurden zunächst Versuche angestellt, um die Doppelsalze in dieser Richtung zu prüfen. Bei der Untersuchung wurde eine elektrometrische Methode benutzt, in welcher ich den Nachweis des Wassergehalts der Kristalle in der Art versuchte, dass ich den Einfluss von Dampfdruckänderungen in den Gleichgewichtslösungen bei der reversiblen elektromotorischen Umwandlung der Salze beobachtete. Bei rein kristallinischen Vorgängen müssen Änderungen der Lösung belanglos sein, bei Vorgängen, an denen Salzhydrate teilnehmen, wird eine Dampfdruckverminderung die E. K. erhöhen oder vermindern, je nachdem das Hydrat bei dem wirksamen Vorgang zerlegt oder gebildet wird.

Die Methode hat den Vorteil, dass der Wassergehalt unter den Bedingungen untersucht wird, bei welchen die Salze im Elemente zugegen sind, während bei einer analytischen Methode, z. B. beim Trocknen der Kristalle, eine Wasserabspaltung sehr wohl stattfinden kann. Anderseits hat die Methode gerade in dem hier betrachteten Falle keine grosse Empfindlichkeit, da der Wassergehalt gering ist, für das Doppel-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 129 (1911).

salz $PbCl_2.KCl$ nach den Angaben von Wells nur $^1/_3 H_2O$, für ein elektrochemisches Äquivalent somit nur $^1/_6 H_2O$.

Drei Arten von Elementen wurden bei der Untersuchung benutzt. Wenn wir diese drei Typen, die wir mit A, B und C bezeichnen wollen, durch die festen Salze und die Elektroden charakterisieren, so erhalten wir folgende Schemen:

$$Pb \left| PbCl_2 \quad HgCl \right| Hg, \tag{A}$$

$$Pb \left| \begin{matrix} D_1 \\ D_2 \end{matrix} \quad HgCl \right| Hg, \tag{B}$$

$$Pb \left| \begin{matrix} D_2 \\ KCl \end{matrix} \quad HgCl \right| Hg, \tag{C}$$

wenn D_1 und D_2 die beiden Doppelsalze, bzw. $2PbCl_2.KCl$ und $PbCl_2.KCl$ darstellen. In diesen Elementen wurden verschiedene Lösungen angewandt, und die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration derselben, d. h. von dem Dampfdruck oder dem Wasserpotential untersucht. Wie aus den Tabellen zu ersehen, ergab sich dabei Übereinstimmung mit den Angaben von Wells.

Die benutzten Lösungen waren vier Calciumchloridlösungen: „gesättigt“[1] (c_1), $^3/_4$-gesättigt (c_2), $^1/_2$-gesättigt (c_3) und $^1/_4$-gesättigt (c_4). Ferner wurden bei den Elementtypen A auch Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentration angewandt. Als Bleielektrode diente etwa 0·5% Bleiamalgam.

Setzen wir $D_1 = 2PbCl_2.KCl$ und $D_2 = PbCl_2.KCl.^1/_3 H_2O$, so ergeben sich folgende elektromotorische Vorgänge für zwei elektrochemische Äquivalente:

in A: $Pb_{am.} + 2HgCl_{kr.} \rightarrow PbCl_{2kr.} + 2Hg_{fl.}$

in B: $Pb_{am.} + PbCl_2.KCl.^1/_3 H_2O_{kr.} + 2HgCl_{kr.} \rightarrow 2PbCl_2.KCl_{kr.} + ^1/_3 H_2O + 2Hg_{fl.}$

in C: $Pb_{am.} + KCl_{kr.} + 2HgCl_{kr.} + ^1/_3 H_2O \rightarrow PbCl_2.KCl.^1/_3 H_2O_{kr.} + 2Hg_{fl.}$.

Dementsprechend ergab sich in A keine Änderung, in B eine Vergrösserung und in C eine Verminderung der E. K. durch Zusatz von Calciumchlorid, wie die nachfolgenden Tabellen erweisen. Hier ist angegeben in der ersten Kolonne die Celsiustemperatur und in den folgenden die mit den verschiedenen Lösungen erhaltenen elektromotorischen Kräfte.

[1] 130 g Hexahydrat + 100 g Wasser.

Tabelle 7.

(Elementtypus *A*.)

t	$CaCl_2 - c_1$	$CaCl_2 - c_3$	$NaCl - c_1$	$NaCl - c_2$	Mittel
22·1	0·51782	0·51781	0·51775	0·51775	0·51778
39·7	0·51635	0·51637	0·51637	0·51630	0·51635
62·8	0·51431	0·51427	0·51428	0·51431	0·51429
81·0	0·51281	0·51289	0·51283	0·51282	0·51284

Die Abweichungen der Werte untereinander betragen höchstens 0·08 Millivolt und sind zufällig verteilt. Wir können daran sehen, dass der Wasserdampfdruck für die E. K. der kristallinischen Reaktion ohne Bedeutung ist.

Tabelle 8.

(Elementtypus *B*.)

t	$CaCl_2 - c_1$	$CaCl_2 - c_2$	$CaCl_2 - c_3$	Wasser
22·0	0·53975	0·53908	0·53890	0·53855
36·2	0·53872	0·53808	0·53789	0·53758

Tabelle 9.

(Elementtypus *C*).

t	$CaCl_2 - c_1$	$CaCl_2 - c_2$	$CaCl_2 - c_3$	$CaCl_2 - c_4$
22·1	0·54887	0·54917	0·54959	0·54967
39·7	0·54754	0·54768	0·54819	0·54824
62·8	0·54605	0·54622	0·54654	0·54675
81·0	0·54449	—	0·54545	0·54556

Die aus diesen Zahlen hervorgehenden Änderungen der E. K. mit steigender $CaCl_2$-Konzentration sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.

	t	22·0	36·2
(*B*)	$CaCl_2 - c_1$	+ 0·00067	+ 0·00064
	$CaCl_2 - c_2$	+ 0·00018	+ 0·00019
	$CaCl_2 - c_3$	+ 0·00035	+ 0·00031
	Wasser		

	t	22·1	39·7	62·8
(*C*)	$CaCl_2 - c_1$	— 0·00030	— 0·00014	— 0·00017
	$CaCl_2 - c_2$	— 0·00042	— 0·00051	— 0·00032
	$CaCl_2 - c_3$	— 0·00012	— 0·00005	— 0·00021
	$CaCl_2 - c_4$			

Das Vorzeichen in der Änderung der E. K. stimmt also mit der Theorie in den beiden Elementtypen. Auch dass die Änderung sehr klein ist, liess sich voraussehen. Eine quantitative Übereinstimmung

mit den Dampfdruckdaten lässt sich daher nicht erwarten, aber es ist möglich, eine solche Rechnung mit Annäherung durchzuführen.

Wenn wir dem Doppelsalz die Formel $PbCl_2 . KCl \cdot \frac{1}{n} H_2O$ geben, so können wir setzen:

$$\frac{2}{n} \cdot 96540 . 0{\cdot}2387 \pi = 4{\cdot}57 . 290 . \log \frac{p_1}{p_2},$$

oder:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{35}{n} \cdot \pi,$$

wo π die dem Dampfdruckverhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ entsprechende Differenz der elektromotorischen Kräfte bedeutet.

Eine direkte Messung der Dampfdrucke bei 19·5° ergab:

Wasser mit *KCl* gesättigt	13·7 mm	*Hg*
Gesättigte $CaCl_2$-Lösung mit *KCl* gesättigt	10·3 „	„
Wasser mit D_1 und D_2 im Gleichgewicht	14·7 „	„
Ges. $CaCl_2$-Lösung mit D_1 und D_2 im Gleichgew.	10·5 „	„

und daraus:

$$\text{für } C\text{-Elemente } \frac{p_1}{p_2} = 1{\cdot}34, \quad \text{für } B\text{-Elemente } \frac{p_1}{p_2} = 1{\cdot}39.$$

Setzen wir diese Werte in die obige Formel ein, und werden gleichzeitig die Werte der E. K., $\pi = 0{\cdot}0012$ und $\pi = 0{\cdot}0014$, eingeführt, so ergibt sich:

$$n = 2{\cdot}8 \quad \text{und:} \quad n = 2{\cdot}9,$$

was mit der von Wells angegebenen Formel $PbCl_2 . KCl . {}^1/_3 H_2O$, wo $n = 3$, gut übereinstimmt.

Die Bildungsaffinität der beiden Doppelsalze, d. h. die Affinität der Vorgänge:

$$KCl + PbCl_2 + {}^1/_3 H_2O \rightarrow PbCl_2 . KCl . {}^1/_3 H_2O$$
$$KCl + 2\,PbCl_2 \rightarrow 2\,PbCl_2 . KCl$$

lässt sich nun bestimmen mit Elementen desselben Typus *A*, *B* und *C*, die wir zur Bestimmung des Wassergehalts benutzten. Die elektromotorischen Vorgänge dieser Ketten sind oben (S. 217) angegeben für zwei elektrochemische Äquivalente. Es ist nun möglich, diese Vorgänge derart zu kombinieren, dass die gewünschten Reaktionen herauskommen. Bezeichnen wir mit (*a*), (*b*) und (*c*) die den Elementen *A*, *B* und *C* entsprechenden Reaktionen, so ergibt sich:

$$(b) - (a): \quad PbCl_2 . KCl . {}^1/_3 H_2O + PbCl_2 \rightarrow 2\,PbCl_2 . KCl + {}^1/_3 H_2O_b,$$
$$(c) - (a): \quad KCl + PbCl_2 + {}^1/_3 H_2O_c \rightarrow PbCl_2 . KCl . {}^1/_3 H_2O,$$
$$(b) + (c) - 2(a): \quad KCl + 2\,PbCl_2 + {}^1/_3 H_2O_c \rightarrow 2\,PbCl_2 . KCl + {}^1/_3 H_2O_b,$$

wo die Indices am Wasser die Elementtypen angeben, bei welchen die Bildung oder Entfernung von flüssigem Wasser stattfindet. In den beiden letzten Gleichungen wird die Doppelsalzbildung ausgedrückt — in der letzten in Verbindung mit einer Änderung des Wasserpotentials —, und die Affinität dieser Vorgänge ist somit aus der E. K. der Typen A, B und C zu berechnen. Sind die entsprechenden E. K.: π_A, π_B und π_C, die Affinität der Vorgänge $(c)-(a)$ und $(b)+(c)-2(a)$ in Kal. ausgedrückt A' und A'', so ergibt sich:

$$A' = 2(\pi_C - \pi_A) \cdot 23045,$$

$$A'' = 2(\pi_B + \pi_C - 2\pi_A) \cdot 23045.$$

Wenn wir das Doppelsalz $PbCl_2 . KCl . {}^1/_3 H_2O$ aus den Salzkomponenten und reinem, flüssigem Wasser herstellen, so vermehrt sich die Affinität um den Betrag ${}^1/_3 . RT \log \frac{p_0}{p_C}$, wenn p_0 den Dampfdruck des reinen Wassers und p_C den Dampfdruck der im Elemente C befindlichen Lösung bedeutet. A'' drückt die Affinität zweier Vorgänge aus, nämlich die gesuchte Affinität der rein kristallinischen Bildung von $2\,PbCl_2 . KCl$ und die Affinität des Vorgangs: ${}^1/_3 H_2O_c \rightarrow {}^1/_3 H_2O_b$. Diese letzte Affinität: ${}^1/_3 RT \log \frac{p_C}{p_B}$ muss in Abzug gebracht werden. Es ergeben sich dann für die beiden Vorgänge:

$$KCl_{kr.} + PbCl_{2\,kr.} + {}^1/_3 H_2O_{fl.\ rein} \rightarrow PbCl_2 . KCl\, {}^1/_3 H_2O_{kr.}$$

und:

$$KCl_{kr.} + 2\,PbCl_{2\,kr.} \rightarrow 2\,PbCl_2 . KCl_{kr.}$$

die Affinitätswerte:

$$A_1 = 2(\pi_C - \pi_A) \cdot 23045 + 1{\cdot}524\,T \log \frac{p_0}{p_C}$$

$$A_2 = 2(\pi_B + \pi_C - 2\pi_A) \cdot 23045 + 1{\cdot}524\,T \log \frac{p_B}{p_C}.$$

Zur Herstellung der Elemente wurden wie oben Bleiamalgamelektroden (ca. 0·5%) und Kalomelelektroden angewandt. Die H-förmigen Elementgefässe wurden mit den festen Salzgemischen ganz gefüllt, und darüber wurden dann die aus ausgekochtem Wasser hergestellten, mit den betreffenden Salzgemischen im voraus gesättigten Lösungen gegossen. Die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln des Gefässes wurde schliesslich mit einer Ölschicht bedeckt. In den Elementen des A-Typus wurde festes Natriumchlorid angewandt.

Völlig vergleichbar sind nur die gleichzeitig hergestellten Elemente, die in den Tabellen als derselben Versuchsreihe angehörend angeführt

sind. Die E. K. der Elemente änderte sich allmählich bei längerm Stehen, jedoch in einer Woche nicht mehr als 0·1 Millivolt. Da diese Änderungen, die wahrscheinlich von Änderungen in dem Bleiamalgam herrühren, die gleichzeitig hergestellten Elemente in gleicher Weise treffen, werden sie für die Affinitätsmessung ohne Bedeutung sein.

Die unten angeführten elektromotorischen Kräfte sind Mittelwerte von zwei bis vier Einzelelementen, die gewöhnlich bis auf wenige Hundertstel Millivolt übereinstimmten.

Tabelle 11.
(Versuchsreihe I.)

t	A	B	C
22·1	0·51765	0·53891	0·54970
41·0	0·51620	0·53762	0·54841

Tabelle 12.
(Versuchsreihe II.)

t	A	B	B	C
22·1	0·51770	0·53909	0·53897	0·54979
40·9	0·51619	0·53768	0·53730	0·54823
60·9	0·51444	0·53615	0·53602	0·54689
81·9	0·51280	0·53470	0·53445	0·54563

Die beiden B-Kolonnen in dieser Tabelle beziehen sich auf verschiedenes Mischungsverhältnis der festen Doppelsalze im Element. Die Zahlen der ersten Kolonne sind mit dem Verhältnis $\frac{D_1}{D_2} = 2$, die der letzten Kolonne mit dem Verhältnis $\frac{D_1}{D_2} = {}^1/_2$ erhalten. In allen andern B-Elementen wurden gleiche Mengen der beiden Doppelsalze angewandt.

Tabelle 13.
(Versuchsreihe III.)

t	B	C
22·0	0·53844	0·54935
41·8	0·53709	0·54780
61·2	0·53563	0·54640

Tabelle 14.
(Versuchsreihe IV.)

t	A	B	C
22·0	0·51753	0·53855	0·54946
36·2	0·51636	0·53758	0·54838

Wenn wir aus diesen vier Tabellen die für die Affinitätsbestimmung massgebenden Differenzen $\pi_B - \pi_A$ und $\pi_C - \pi_A$ berechnen, so finden

wir die in Tabelle 15 angeführten Zahlen, wo auch die Werte von $\pi_C - \pi_B$ verzeichnet sind.

Tabelle 15.

t	$\pi_B - \pi_A$	$\pi_C - \pi_A$	$\pi_C - \pi_B$	
22·1	0·02126	0·03205	0·01079	Versuchsreihe I
41·0	0·02142	0·03221	0·01079	
22·1	0·02133	0·03209	0·01076	Versuchsreihe II
40·9	0·02130	0·03204	0·01074	
60·9	0·02165	0·03245	0·01080	
81·9	0·02178	0·03283	0·01105	
22·0	—	—	0·01091	Versuchsreihe III
41·8	—	—	0·01071	
61·2	—	—	0·01077	
22·0	0·02102	0·03193	0·01091	Versuchsreihe IV
36·2	0·02122	0·03202	0·01080	

Aus diesen Zahlen kann abgeleitet werden:

$$\pi_B - \pi_A^{\text{I}} = 0{\cdot}0212 + 0{\cdot}000\,009\ (t - 20)$$

und:
$$\pi_C - \pi_A^{\text{I}} = 0{\cdot}0320 + 0{\cdot}000\,009\ (t - 20),$$

woraus:
$$A' = 1475 + 0{\cdot}4\ (t - 20)$$
$$A'' = 2450 + 0{\cdot}8\ (t - 20).$$

Aus den Dampfdruckdaten der Kaliumchloridlösungen ergibt sich bei $t = 20^0$:

$$1{\cdot}524\ T \log \frac{p_0}{p_C} = 33{\cdot}4 \quad \text{und:} \quad 1{\cdot}524\ T \log \frac{p_B^{\text{III}}}{p_C} = 14{\cdot}4$$

und somit bei $t = 20^0$ (vgl. S. 220):

$$A_1 = 1510 \qquad A_2 = 2465$$

für ein Mol der beiden Doppelsalze, bzw. $PbCl_2 . KCl . {}^1/_3 H_2O$ und $2\,PbCl_2 . KCl$.

Die sehr kleinen Korrektionsglieder $A_1 - A'$ und $A_2 - A''$ würden der Temperatur proportional ansteigen, wenn das Verhältnis der Dampfdrucke bei wechselnder Temperatur konstant bliebe. Für $\frac{d(A_2 - A'')}{dT}$ würde sich dann der Wert 0·05 ergeben. Diese sehr kleine Zahl wird durch die Änderung der Kaliumchloridkonzentration wahrscheinlich ein wenig vergrössert; ihr Wert kann auf 0·1 geschätzt werden. $\frac{d(A_1 - A')}{dT}$ würde bei konstantem Verhältnis $\frac{p_0}{p_C}$ den Wert 0·1 haben und wird wegen der zunehmenden Löslichkeit des Kaliumchlorids bei steigender

Temperatur zunehmen, etwa auf den Wert 0·2. $\frac{dA_1}{dT}$ wird also um 0·2 grösser sein als $\frac{dA'}{dT}$, und die vollständigen Ausdrücke für die Bildungsaffinität der Doppelsalze lassen sich daher folgendermassen schreiben:

$$\underline{A_1 = 1510 + 0{\cdot}6\ (t - 20),}$$
$$\underline{A_2 = 2465 + 0{\cdot}9\ (t - 20).}$$

Daraus berechnen sich die Bildungswärmen:

$$\underline{U_1 = 1340,}$$
$$\underline{U_2 = 2200.}$$

Für Ammoniumbleichlorid, $2\,PbCl_2 . NH_4Cl$, ist die Bildungsaffinität bei 20° $A = 2780$, also grösser als die Affinität des entsprechenden Kaliumsalzes, was damit übereinstimmt, dass die Gleichgewichtskonzentrationen sehr nahe identisch sind ($n = 0{\cdot}52$ und $0{\cdot}53$), während Ammoniumchlorid beträchtlich leichter löslich ist als das Kaliumchlorid. Die Bildungswärmen sind sehr verschieden.

III. Die doppelten Umwandlungen zwischen Alkalichloriden, -nitraten und -chloraten.

1. Die Richtung der Affinität bei den Alkalisalzumwandlungen.

Wie van 't Hoff[1]) schon bemerkt, kann aus den Löslichkeitsdaten reziproker Salzpaare auf die Stabilität der beiden Systeme geschlossen werden. Die Dissoziationsverhältnisse der Salze müssen dann aber gleich sein und die Löslichkeitsunterschiede nicht allzu gering.

Für die Umwandlungen, die hier zu besprechen sind, ergibt eine Betrachtung der Löslichkeitsdaten folgende Richtung der Affinität und der von selbst eintretenden Umwandlung:

$$KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl$$
$$KCl + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaCl$$
$$KNO_3 + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaNO_3.$$

Dasselbe Resultat lässt sich aber auch in anderer Weise erhalten, was ich durch folgenden einfachen Versuch zeigen konnte. Die in den obigen Reaktionsgleichungen auftretenden sechs Salzgemischen wurden in Reagensgläser mit gesättigter Lösung bei Zimmertemperatur behandelt. Nach drei Tagen erwiesen sich alle in den Gleichungen rechts stehen-

[1]) Vorlesungen I, 165 (1898).

den Gemische anscheinend völlig unverändert, während in den links stehenden Gemischen deutliche Änderungen hervortraten. Der Inhalt der Reagensgläser war ganz starr und fest geworden, ferner mehr weiss und feinkörnig, und anscheinend nur wenig feucht, obwohl anfangs die Flüssigkeit über die Salzschichten reichte. Es konnte keinem Zweifel unterliegen, dass in diesen Gemischen eine Reaktion eingetreten war, die nur als eine Umwandlung in das reziproke System gedeutet werden konnte.

Zur Bestimmung der Zahlenwerte der Umwandlungsaffinitäten wurde nun die oben erwähnte elektrometrische Methode benutzt. Ich hatte gehofft, sowohl das Kaliumcuprochlorid wie die Kaliumbleichloride bei dieser Untersuchung anwenden zu können, wodurch eine gute Kontrolle der Messungen hätte erreicht werden können, insbesondere wegen des auf ein elektrochemisches Äquivalent sehr verschiedenen Gehaltes an Kaliumchlorid in diesen Doppelsalzen; es zeigte sich aber bald, dass die Cuprochloridverbindung hier ein zu kleines Existenzbereich besitzt, indem sie von den festen *KCl*-freien Salzgemischen zerlegt wird. Dies zeigt sich dadurch, dass Elemente, die nach dem Schema:

$$Cu \left| \begin{matrix} CuCl.2KCl \\ KNO_3 \\ NaNO_3 \\ NaCl \end{matrix} \right| HgCl \left| Hg \right.$$

aufgebaut waren, nach längerer Zeit dieselbe *E. K.* zeigten wie Elemente des Typus:

$$Cu \left| \begin{matrix} CuCl \\ NaCl \end{matrix} \right| HgCl \left| Hg \right..$$

Es musste somit im ersten Element die Umwandlung:

$$CuCl.2KCl + 2NaNO_3 \rightarrow 2KNO_3 + 2NaCl + CuCl$$

stattgefunden haben, indem das Kaliumchloridpotential in dem Gemisch $CuCl.2KCl + CuCl$ grösser ist als in dem Gemisch $KNO_3 + NaNO_3 + NaCl$. In einigen Elementen, in welchen die Abscheidung von Cuprochlorid möglicherweise ausgeblieben und das Doppelsalz somit in labilem Zustand zugegen gewesen wäre, zeigten sich höhere, aber schwankende Werte der E.K.

Das Kaliumcuprochlorid ist nur bei Vorgängen mit kleinerer Affinität zu benutzen, und die vorliegende Untersuchung war somit auf die Verwendung der Bleidoppelsalze verwiesen. Diese zeigten sich aber auch für den gegebenen Zweck als sehr brauchbar.

2. Die Nitrat-Chloratumwandlung.

Wenn die Bleikaliumchloride zur Affinitätsmessung der Alkalisalzumwandlungen angewandt werden, ist die Nitrat-Chloratumwandlung am einfachsten, weil beide Gemische mit demselben Doppelsalz $2\,PbCl_2.KCl$ im Gleichgewicht sind. Das Kaliumchloridpotential der beiden Systeme

$$KClO_3 + NaClO_3 + NaCl \text{ und } KNO_3 + NaNO_3 + NaCl$$

liegt also zwischen den Potentialen von $PbCl_2 + 2\,PbCl_2.KCl$ und $2\,PbCl_2.KCl + PbCl_2.KCl.{}^1/_3H_2O +$ gesättigter Lösung. Das lässt sich zeigen durch die Bestimmung von der Verminderung des Chloridgehalts von einer mit den beiden Salzsystemen gesättigter Lösung, wenn diese mit $PbCl_2$ bis zum Gleichgewicht geschüttelt wird. Einfacher ergibt es sich jedoch aus den elektromotorischen Messungen. Wenn die Elemente:

$$Pb \left| \begin{matrix} KNO_3 \\ NaNO_3 \\ NaCl \\ PbCl_2 \end{matrix} \right| HgCl \left| Hg \right.$$

und:

$$Pb \left| \begin{matrix} KClO_3 \\ NaClO_3 \\ NaCl \\ PbCl_2 \end{matrix} \right| HgCl \left| Hg \right.$$

zusammengestellt werden, so findet man elektromotorische Kräfte, die zwischen π_A und π_B (siehe oben) liegen, die Kaliumchloridpotentiale liegen also zwischen denjenigen der Gleichgewichtslösungen A und B, d. h. für beide Systeme innerhalb des Existenzbereichs des Doppelsalzes $2\,PbCl_2.KCl$. In den eben genannten Elementen wird somit das Bleichlorid als solches nicht bestehen bleiben, sondern in das stabile Doppelsalz umgewandelt werden.

Wenn Bleichlorid bei dem Aufbau der Elemente angewandt wird, ergeben sich sofort zu kleine Werte, die allmählich — nach ein bis zwei Tagen — auf die Werte ansteigen, die schneller erreicht werden, wenn Doppelsalz bei der Zusammenstellung verwendet wird.

Die beiden Elementtypen waren also:

$$Pb \left| \begin{matrix} KNO_3 \\ NaNO_3 \\ NaCl \\ 2\,PbCl_2.KCl \end{matrix} \right| HgCl \left| Hg \right.$$

und:

$$Pb \left| \begin{matrix} KClO_3 \\ NaClO_3 \\ NaCl \\ 2\,PbCl_2\,.\,KCl \end{matrix} \right| \begin{matrix} \\ \\ HgCl \\ \\ \end{matrix} \left| \begin{matrix} \\ \\ Hg \\ \\ \end{matrix} \right.$$

mit den elektromotorischen Vorgängen:

$$2\,Pb + 4\,HgCl + KNO_3 + NaCl \rightarrow 2\,PbCl_2\,.\,KCl + NaNO_3 + 4\,Hg$$

und:

$$2\,Pb + 4\,HgCl + KClO_3 + NaCl \rightarrow 2\,PbCl_2\,.\,KCl + NaClO_3 + 4\,Hg$$

für vier elektrochemische Äquivalente. Als Differenz ergibt sich also:

$$KNO_3 + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaNO_3\,.$$

Von jedem Typus wurden vier Elemente aufgebaut, die bis auf 0·05 Millivolt übereinstimmen. Die Mittelwerte der E. K. dieser Elemente sind unten verzeichnet. π_N bezieht sich auf die Nitrat-, π_K auf die Chloratelemente.

Tabelle 16.

t	π_N	π_K
22·0	0·53639	0·52174
41·8	0·53458	0·51987
61·2	0·53278	0·51793

Die Zahlen können durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$\pi_N = 0{\cdot}5366 - 0{\cdot}000092\,(t - 20)$$

$$\pi_K = 0{\cdot}5219 - 0{\cdot}000098\,(t - 20)$$

woraus: $\pi_N - \pi_K = 0{\cdot}0147 + 0{\cdot}000006\,(t - 20)$.

In Kalorien ausgedrückt und für molare Menge der Salze, d. h. für den Vorgang:

$$KNO_3 + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaNO_3,$$

ergibt sich: $\underline{A = 1356 + 0{\cdot}6\,(t - 20)}$

und die Wärmetönung thermodynamisch berechnet:

$$\underline{U = 1180}\,.$$

Die letzte ist mit Annäherung aus der Lösungswärme der vier Salze zu berechnen. Für Kaliumchlorat, Kaliumnitrat und Natriumnitrat fand Thomsen[1])

$$Q_{KClO_3} = -10040\text{ kal.},$$

$$Q_{NaNO_3} = -\ 5030\text{ kal.},$$

$$Q_{KNO_3} = -\ 8520\text{ kal.},$$

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 182.

während ich für Natriumchlorat unter der nämlichen Bedingung den Wert:

$$Q_{NaClO_3} = -5320 \text{ kal.},$$

bestimmte. Setzt man nun:

$$U = Q_{KNO_3} + Q_{NaClO_3} - Q_{KClO_3} - Q_{NaNO_3},$$

so ergibt sich:

$$\underline{U = 1230 \text{ kal.}}$$

in guter Übereinstimmung mit dem elektromotorischen Befunde.

3. Die Nitrat-Chloridumwandlung.

Die zur Messung der Nitrat-Chloridumsetzung notwendigen Elemente sind folgende:

$$Pb \left| \begin{matrix} KCl \\ PbCl_2 . KCl\,{}^1\!/_3 H_2O \end{matrix} \right| HgCl \left| Hg \right.$$

$$Pb \left| \begin{matrix} PbCl_2 . KCl\,{}^1\!/_3 H_2O \\ 2\,PbCl_2 . KCl \end{matrix} \right| HgCl \left| Hg \right.$$

$$Pb \left| \begin{matrix} KNO_3 \\ NaNO_3 \\ NaCl \\ 2\,PbCl_2 . KCl \end{matrix} \right| HgCl \left| Hg \right..$$

Wir nennen die E. K. dieser Elemente, bzw. π_C, π_B und π_N, die Elementtypen, bzw. C, B und N. Durch $\pi_C - \pi_B$ wird der Potentialunterschied von ${}^1\!/_2 KCl$ und ${}^1\!/_6 H_2O$ in den Elementlösungen C und B gemessen, d. h. $\pi_C - \pi_B$ gibt die Affinität des Vorgangs:

$${}^1\!/_2 KCl_C + {}^1\!/_6 H_2O_C \rightarrow {}^1\!/_2 KCl_B + {}^1\!/_6 H_2O_B,$$

wenn durch die Indices die Lösung angegeben wird, aus welcher die Stoffe entfernt, oder welcher sie zugeführt werden. Ebenso wird durch die E. K. $\pi_B - \pi_N$ die Affinität des Vorgangs:

$${}^1\!/_4 KCl_B \rightarrow {}^1\!/_4 KCl_N$$

bestimmt. Wenn wir nun mit A''' die Affinität des Vorgangs:

$$KCl_C + {}^1\!/_3 H_2O_C \rightarrow KCl_N + {}^1\!/_3 H_2O_B$$

bezeichnen, der mit folgendem thermodynamisch identisch ist:

$$KCl + NaNO_3 + {}^1\!/_3 H_2O_C \rightarrow KNO_3 + NaCl + {}^1\!/_3 H_2O_B,$$

so ergibt sich:

$$A''' = 2\,(\pi_C + \pi_B - 2\pi_N) . 23045$$

oder, wenn wir mit A die Affinität der kristallinischen Nitrat-Chloridumsetzung bezeichnen:

$$A = 2\,(\pi_C + \pi_B - 2\pi_N)\,23045 + 1{\cdot}524\,T \log \frac{p_B}{p_C} .$$

Die in drei Versuchsreihen erhaltenen Mittelwerte der E. K. sind in Tabelle 17 angeführt.

Tabelle 17.

t	π_C	π_B	π_N	$\pi_B+\pi_C-2\pi_N$	
22·1	0·54970	0·53891	0·53657	0·01547	I
41·0	0·54841	0·53762	0·53509	0·01585	
22·1	0·54979	0·53903	0·53662	0·01558	II
40·9	0·54823	0·53749	0·53501	0·01570	
60·9	0·54689	0·53609	0·53326	0·01646	
81·9	0·54563	0·53458	0·53178	0·01665	
22·0	0·54935	0·53844	0·53639	0·01501	III
41·8	0·54780	0·53709	0·53458	0·01573	
61·2	0·54640	0·53563	0·53278	0·01647	

Die Zahlen der letzten Kolonne können durch den Ausdruck:

$$\pi = 0{\cdot}0153 + 0{\cdot}000026\,(t-20)$$

dargestellt werden, und somit ergibt sich für A''' in kal. ausgedrückt:

$$A''' = 705 + 1{\cdot}2\,(t-20).$$

Wenn wir die oben gefundene Beziehung:

$$1{\cdot}524\,T \log \frac{p_B}{p_C} = 14{\cdot}4 + 0{\cdot}1\,(t-20)$$

einführen, so ergibt sich schliesslich:

$$\underline{A = 720 + 1{\cdot}3\,(t-20).}$$

Für die Wärmetönung ergibt sich aus dieser Gleichung:

$$\underline{U = 340 \text{ kal.}}$$

In gleicher Weise wie bei der Nitrat-Chloratumwandlung lässt sich auch hier die Wärmetönung aus der Lösungswärme berechnen. Nach Thomsen sind folgende Daten für die vier Salze gültig:

$$Q_{KNO_3} = -8520 \text{ kal.},$$
$$Q_{NaCl} = -1180 \text{ kal.},$$
$$Q_{KCl} = -4440 \text{ kal.},$$
$$Q_{NaNO_3} = -5030 \text{ kal.},$$

und daraus finden wir die Umsetzungswärme:

$$\underline{U = 230 \text{ kal.}}$$

in guter Übereinstimmung mit dem elektrometrisch gefundenen Werte.

4. Die Chlorid-Chloratumwandlung.

Die Daten dieser Umsetzung sind natürlich durch die Daten der beiden oben besprochenen Umsetzungen vollkommen bestimmt. Wenn

wir die beiden Ausdrücke für A addieren, so ergibt sich für die Affinität der Umwandlung:

$$KCl + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaCl$$

der Ausdruck:

$$\underline{A = 2075 + 1{\cdot}9\,(t - 20),}$$

woraus:

$$\underline{U = 1520 \text{ kal.},}$$

während aus den Lösungswärmen:

$$\underline{U = 1460 \text{ kal.}}$$

gefunden ist.

In galvanischen Elementen wie die hier benutzten bleibt natürlich der Säurerest ClO_3 von der Reaktion unberührt, und wir können den Vorgang als einen Austausch der Metalle in den Salzen auffassen. Genau derselbe Vorgang lässt sich aber realisieren bei Überführung von Sauerstoff von Natriumchlorat zu Kaliumchlorid, und die E. K. der Elemente muss somit auch das Oxydationspotential der beiden Salze bestimmen. Das Natriumchlorat ist also ein stärkeres Oxydationsmittel als das Kaliumchlorat. Das Verhältnis der Sauerstoffdissociationsdrucke der beiden Systeme $NaClO_3 + NaCl$ und $KClO_3 + KCl$ finden wir leicht aus der Gleichung:

$$\frac{3}{2} RT \ln \frac{p_{NaClO_3}}{p_{KClO_3}} = 2075 + 1{\cdot}9\,(t - 20),$$

die bei $t = 20$ den Wert:

$$\frac{p_{NaClO_3}}{p_{KClO_3}} = 10{\cdot}8$$

ergibt. Der Sauerstoffdissociationsdruck des Natriumchlorats ist also bei gewöhnlicher Temperatur um etwa 11 mal so gross als der Druck des Kaliumchlorats.

IV. Die doppelte Umwandlung Alkalichlorid-Alkalisulfat.

Die Richtung der Affinität bei dieser Umsetzung kann in gleicher Weise wie bei den oben besprochenen ermittelt werden, das Ergebnis ist aber hier weniger ausgesprochen, was unzweifelhaft dem Umstand zuzuschreiben ist, dass Kalium- und Natriumsulfat zu einem Doppelsalz, Glaserit zusammen treten[1]), welches dann wahrscheinlich gebildet werden muss, wenn eins der beiden Systeme $KCl + Na_2SO_4$ oder $K_2SO_4 + NaCl$ mit gesättigter Lösung längere Zeit hindurch stehen bleibt. Die angestellten Versuche ebenso wie die Löslichkeitsverhält-

[1]) Retgers, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 205 (1890); van 't Hoff u. Marschall, Sitzungsber. d. pr. Akad. 1903, 359.

nisse der Salze zeigen jedoch, dass das Kaliumsulfatsystem dem reziproken System gegenüber unter gewöhnlichen Bedingungen als stabil angesehen werden muss.

Sowohl die Glaseritbildung wie der Umstand, dass Kaliumsulfat dem stabilen System angehört, macht eine Anwendung der Doppelsalzmethode, die sich bei den andern Alkalisalzumwandlungen gut bewährte, hier weniger aussichtsvoll. Ich habe aber vor kurzem die Methode angegeben[1]), nach welcher gerade diese Chlorid-Sulfatumsetzung gemessen werden kann. Bildet man die beiden Kombinationen:

$$Pb \mid PbSO_4 \;\begin{matrix} NaCl \\ Na_2SO_4 \end{matrix}\; HgCl \mid Hg \qquad \text{(I)}$$

und:

$$Pb \mid PbSO_4 \;\begin{matrix} KCl \\ K_2SO_4 \end{matrix}\; HgCl \mid Hg \qquad \text{(II)}$$

mit den stromliefernden Vorgängen:

$$Pb + Na_2SO_4 + 2\,HgCl \rightarrow PbSO_4 + 2\,Hg + 2\,NaCl$$

und:

$$Pb + K_2SO_4 + 2\,HgCl \rightarrow PbSO_4 + 2\,Hg + 2\,KCl,$$

so wird die Differenz der E. K. dieser Ketten die Affinität der Umwandlung:

$$Na_2SO_4 + 2\,KCl \rightarrow K_2SO_4 + 2\,NaCl$$

darstellen, welche somit in dieser Weise dem Experimente zugänglich gemacht werden kann. Die Messung der in dieser Weise aufgebauten Elemente ergab aber für die Kaliumsulfatelemente (II) eine grössere E. K. als für die Natriumsulfatelemente (I) und dementsprechend, wenn die elektromotorischen Vorgänge die oben angenommenen wären, für die zu untersuchende kristallinische Umwandlung eine Affinitätsrichtung, welche den direkt gefundenen entgegengesetzt war. Der Widerspruch löste sich dahin[2]), dass in den Kaliumsulfatelementen ein Doppelsalz gebildet wird, dessen Bildungsaffinität zur Affinität des oben erwähnten, im Kaliumelement sich abspielenden Vorgang hinzu addiert wurde. Die E. K. musste somit um einen entsprechenden Betrag vergrössert werden.

Im Kaliumelement findet also eine Umwandlung des Depolarisators Bleisulfat in Kaliumbleisulfat statt. Wenn diese Änderung vollendet ist, haben wir also statt der oben erwähnten Kette II nunmehr die folgende:

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 841 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 315 (1911).

$$Pb \mid PbSO_4 . K_2SO_4 \quad \begin{matrix} KCl \\ K_2SO_4 \end{matrix} \quad HgCl \mid Hg \qquad \text{(III)}$$

mit dem stromliefernden Vorgang:

$$Pb + 2\,K_2SO_4 + 2\,HgCl \rightarrow 2\,Hg + PbSO_4 . K_2SO_4 + 2\,KCl .$$

Wenn diese Reaktion von der Reaktion im Elemente I abgezogen wird, erhalten wir:

$$Na_2SO_4 + PbSO_4 . K_2SO_4 + 2\,KCl \rightarrow 2\,K_2SO_4 + PbSO_4 + 2\,NaCl ,$$

und durch Addition der Doppelsalzbildung:

$$K_2SO_4 + PbSO_4 \rightarrow PbSO_4 . K_2SO_4 ,$$

schliesslich:

$$Na_2SO_4 + 2\,KCl \rightarrow K_2SO_4 + 2\,NaCl .$$

Wenn wir mit π_1 und π_3 die E. K. der Elemente I und III, mit π_4 die E. K. der Doppelsalzbildung bezeichnen, finden wir also für die gesuchte E. K. der doppelten Umwandlung:

$$\pi = \pi_1 - \pi_3 + \pi_4 .$$

Die Elemente I und III wurden in H-förmigen Elementgefässen mit Bleiamalgam- und Quecksilberelektroden aufgebaut. Die Amalgamelektroden, die bei allen Versuchen gleich waren, hatten die Konzentration ca. 0·5 %. Über die Elektroden wurden die Depolarisatoren mit einem fein gepulverten Gemisch der Salze $Na_2SO_4 + NaCl$, bzw. $K_2SO_4 + KCl$ gebreitet, der Zwischenraum wurde dann mit dem Gemisch der leicht löslichen Salze gefüllt, und schliesslich wurde eine gesättigte Lösung zugegeben. Beide Elementarten stellten sich schnell ein, was auf eine schnelle Umwandlung des Bleisulfats in Doppelsalz hindeutet[1]).

Unten sind die Mittel der E. K. von je vier bis auf weniger als 0·1 Millivolt übereinstimmenden Einzelwerten verzeichnet. t ist die Temperatur nach der Wasserstoffskala.

Tabelle 18.

t	π_1	π_3	$\pi_3 - \pi_1$
22·0	0·54422	0·59649	0·05227
35·3	0·54475	0·59487	0·05012
46·3	0·54597	0·59403	0·04812
62·4	0·54695	0·59213	0·04518
77·0	0·54763	0·59021	0·04258
91·9	0·54840	0·58826	0·03986

Wenn in einem Elemente ein kristallinischer Vorgang elektromotorisch wirksam ist, muss der Charakter der Lösung theoretisch be-

[1]) Wenn kein Kaliumchlorid zugegen, verläuft die Umwandlung weit langsamer.

langlos sein. Wir haben in diesem Satz ein Mittel zur Prüfung der elektromotorischen Vorgänge, nämlich durch Änderung des Lösungsmittels. Wenn der Vorgang wirklich ein kristallinischer ist, darf die Änderung des Lösungsmittels keine Änderung der E. K. hervorrufen; und wenn eine solche erfolgt, können wir schliessen, dass die stromliefernde Reaktion tatsächlich eine andere ist als vorausgesetzt, dass z. B. eine Hydratisierung stattgefunden hat, oder ein Doppelsalz gebildet worden ist, deren Additionskomponente nicht in festem Zustand im Elemente zugegen ist.

Gerade wegen der Komplikationen, die oben besprochen worden sind, und deren Charakter nicht sofort entdeckt wurde, beschloss ich, die Elemente in dieser Hinsicht zu prüfen. Es wurden neue Elemente hergestellt, die den alten vollkommen gleich waren, nur mit dem Unterschied, dass statt des Wassers eine Mischung von gleichen Volumina von Wasser und Glycerin als Lösungsmittel genommen wurde. Die Natriumelemente dieses Typus stellten sich schnell, die Kaliumelemente weit langsamer ein. Nach drei Tagen zeigten sich aber alle E. K. konstant, und es wurde mit den endgültigen Messungen begonnen. Im Laufe von vier Tagen zeigten dann die Elemente bei wechselnden Temperaturen die folgenden Mittelwerte:

Tabelle 19.

t	π_1	π_3	$\pi_3 - \pi_1$
24·2	0·54384	0·59557	0·05173
44·3	0·54543	0·59367	0·04824
64·5	0·54670	0·59155	0·04485
85·0	0·54790	0·58922	0·04132

Alle Messungen lassen sich mittels linearer Interpolationsformeln ausdrücken, aus welchen die Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen am besten hervorgehen wird. Für die Natriumelemente berechnen wir aus den in den Tabellen 18 und 19 verzeichneten Zahlen bzw.:

$$\pi_1 = 0{\cdot}5441 + 0{\cdot}000064\ (t - 20), \quad (1)$$

$$\pi_1 = 0{\cdot}5437 + 0{\cdot}000066\ (t - 20), \quad (2)$$

für die Kaliumelemente:

$$\pi_3 = 0{\cdot}5967 - 0{\cdot}000110\ (t - 20), \quad (1)$$

$$\pi_3 = 0{\cdot}5962 - 0{\cdot}000107\ (t - 20), \quad (2)$$

und wir sehen somit, dass die Änderung des Lösungsmittels für die E. K. der Ketten ohne Bedeutung ist. Die Glycerinelemente schliessen sich vielmehr den Elementen mit wässeriger Lösung aufs genaueste an

und sind somit für die Genauigkeit der gefundenen Zahlen eine weitere Stütze.

Wenn wir zur Bestimmung der E. K. der doppelten Umwandlung nun die Differenzen dieser Zahlen berechnen, so finden wir für die wässerigen Elemente (1) und die Glycerinelemente (2) folgende Ausdrücke:

$$\pi_3 - \pi_1 = 0{\cdot}0526 - 0{\cdot}000174\ (t - 20), \quad (1)$$

$$\pi_3 - \pi_1 = 0{\cdot}0525 - 0{\cdot}000173\ (t - 20), \quad (2)$$

Mittel: $$\pi_3 - \pi_1 = 0{\cdot}05255 - 0{\cdot}0001735\ (t - 20).$$

Für die E. K. der Doppelsalzbildung habe ich (loc. cit.) den Ausdruck:

$$\pi_4 = 0{\cdot}0920 - 0{\cdot}000063\ (t - 22)$$

oder: $$\pi_4 = 0{\cdot}0921 - 0{\cdot}000063\ (t - 20)$$

gefunden. Für die gesuchte E. K. der doppelten Umwandlung ergibt sich also, indem $\pi = \pi_1 - \pi_3 + \pi_4$:

$$\pi = 0{\cdot}0394 + 0{\cdot}000110\ (t - 20),$$

oder in Kalorien ausgedrückt für molare Mengen der Sulfate, d. h. für den Vorgang:

$$Na_2SO_4 + 2\,KCl \rightarrow K_2SO_4 + 2\,NaCl:$$

$$\underline{A = 1816 + 5{\cdot}1\ (t - 20).}$$

Aus diesem Ausdruck berechnet sich thermodynamisch die Wärmetönung:

$$\underline{U = 320 \text{ kal.},}$$

während aus den Thomsenschen Lösungswärmen:

$$Q_{2\,KCl} = -8880$$

$$Q_{K_2SO_4} = -6380$$

$$Q_{2\,NaCl} = -2360$$

$$Q_{Na_2SO_4} = +\ 460$$

den Wert: $$\underline{U = 320 \text{ kal.}}$$

in völliger Übereinstimmung damit gefunden wird. Der hier benutzte Wert für die Lösungswärme des Natriumsulfats bezieht sich auf das geschmolzene Salz, während Thomsen für verwittertes — und daher wohl nicht ganz wasserfreies — Salz den kleinern Wert + 170 fand. Es sei aber angeführt, dass nach Jorissen[1]) der höhere Wert der Lösungswärme jedenfalls unsicher erscheint.

[1]) Archives Néerlandaises [3] **1, 24** (1911).

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Feststellung des Gleichgewichtsdiagramms der beiden Systeme: $CuCl—KCl—H_2O$ und $PbCl_2—KCl—H_2O$.

2. Bestimmung der Bildungsaffinität und der Bildungswärme der Doppelsalze: $CuCl.2\,KCl$, $2\,PbCl_2.KCl$ und $PbCl_2.KCl.{}^1/_3 H_2O$.

3. Bestimmung der Affinität und der Wärmetönung der kristallinischen Umwandlungen zwischen Chloriden, Nitraten, Sulfaten und Chloraten von Kalium und Natrium. Die einschlägigen Daten bei $t = 20^0$ sind unten, in Kalorien ausgedrückt, tabellarisch zusammengestellt.

Reaktion	A	$\frac{dA}{dT}$	$U_{\text{elektr.}}$	$U_{\text{kalorim.}}$
$KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl$	720	+ 1·3	340	230
$KCl + {}^1/_2 Na_2SO_4 \rightarrow {}^1/_2 K_2SO_4 + NaCl$	910	+ 2·55	160	160
$KCl + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaCl$	2075	+ 1·9	1520	1460
$KNO_3 + {}^1/_2 Na_2SO_4 \rightarrow {}^1/_2 K_2SO_4 + NaNO_3$	190	+ 1·25	— 180	— 70
$KNO_3 + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaNO_3$	1355	+ 0·6	1180	1230
${}^1/_2 K_2SO_4 + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + {}^1/_2 Na_2SO_4$	1165	— 0·65	1360	1300

4. Durch die thermodynamische Übereinstimmung der erhaltenen Resultate, sowohl der in dieser Tabelle angeführten wie anderer in der Arbeit vorhandenen, ist die Brauchbarkeit der angewandten neuen Prinzipien in der Affinitätsmessung nachgewiesen worden.

März 1911.

Über die Natur des Phosphorlichts.

Von

M. Centnerszwer und A. Petrikaln.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 12.)

1. In der Literatur[1]) findet man gewöhnlich die Angabe, dass das Licht, welches bei chemischen Reaktionen ausgestrahlt wird, ein kontinuierliches Spektrum liefert. Wir haben die Gelegenheit benutzt, dass im hiesigen Laboratorium ein ausgezeichneter Spektrograph von Steinheil in München vorhanden ist, um die Richtigkeit dieser Angabe am Phosphorlicht zu prüfen. Der Spektrograph enthält zwei Quarzprismen von einem Neigungswinkel von 30°. Der sichtbare Teil des Spektrums hat im ganzen eine Länge von 2 cm, der ultraviolette ist 10 cm lang.

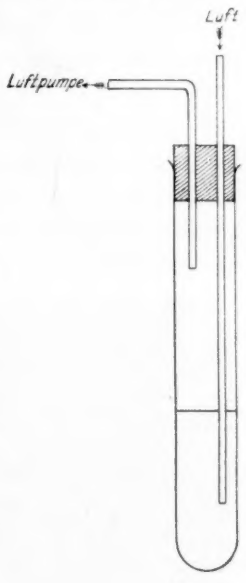


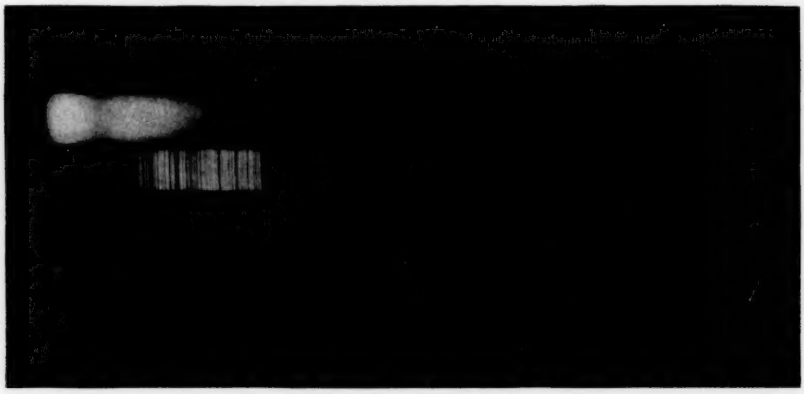
Fig. 1.

2. Wir untersuchten zunächst das Leuchten der Phosphorlösungen. Als ein geeignetes Lösungsmittel erwies sich flüssiges Paraffin russischer Herkunft. Eine gesättigte Lösung des Phosphors in Paraffin wurde bereitet und in ein Probierrohr eingefüllt (Fig. 1). Durch die Flüssigkeit wurde ein kräftiger Luftstrom durchgesogen. Die Phosphorlösung leuchtet anfangs schwach. Bald wird das Licht stärker, erreicht nach 1—2 Minuten das Maximum der Helligkeit, um dann rasch zu erlöschen. Gleichzeitig steigt die Temperatur auf 75—80°. Eine Verbrennung findet jedoch hierbei nicht statt.

Eine gute Aufnahme wurde im Spektrograph nach 25maliger Füllung der Probierröhre mit Phosphorlösung erhalten. In der Fig. 2 ist das unterste Spektrum dasjenige des Phosphorlichts. Die darüber befindliche Linie gehört der Natriumflamme

[1]) M. Trautz, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 100 (1905); Kayser, Handbuch der Spektroskopie **2**, 207. Leipzig 1912.

an. Dann folgt das Spektrum des Eisenlichtbogens und zu oberst das Spektrum der leuchtenden Gasflamme.



Emissionsspektra: *a*) der leuchtenden Gasflamme,
b) des Eisenlichtbogens,
c) der Natriumflamme,
d) der sich oxydierenden Phosphorlösung.

Fig. 2.

Das Spektrum des Phosphors ist im sichtbaren Teil kontinuierlich: es zeigt ein Minimum im grünen Teil. Es scheint jedoch, dass dieses Minimum von der geringen Sensibilität der Platte gegenüber den grünen Strahlen herrührt. Denn eine ähnliche Abschwächung der Lichtwirkung bemerken wir auch im Spektrum der Gasflamme.

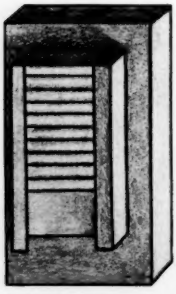


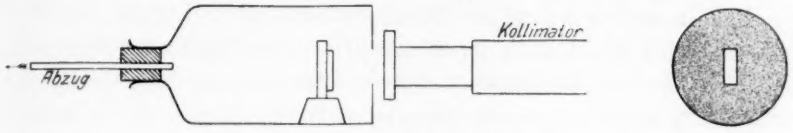
Fig. 3.

3. Um den unsichtbaren Teil des Phosphorspektrums zu photographieren, haben wir ähnliche Versuche in Apparaten aus durchsichtigem Quarzglas angestellt, jedoch ohne Erfolg. Die Lichtwirkung war zu schwach, um einen deutlichen Abdruck auf der Platte zu hinterlassen.

Da kam der eine von uns[1]) auf den Gedanken, einen besondern „Phosphorschirm“ zu konstruieren, welcher für eine Dauerexposition geeignet wäre. Eine Anzahl von Phosphorstäbchen befanden sich in einem Zinkrahmen, welcher an einer Bleiplatte angelötet war (Fig. 3). Die Bleiplatte leitet die bei der Oxydation entstehende Wärme ab. Infolgedessen kann sich der Phosphor bei dieser Anordnung nicht entzünden. Der Phosphorschirm wurde in eine Glasglocke hineingestellt

[1]) Petrikaln.

(Fig. 4). Im weitern Teil der Glasglocke war ein Diaphragma aus Blech befestigt, während durch den Hals der Glocke ein Stopfen mit Rohr hineingeführt wurde. Während der ganzen Dauer der Exposition wurde durch dieses Rohr die Luft aus der Glocke abgesogen. Gleichzeitig wurden mit der abgesogenen Luft auch die Produkte der Phosphoroxydation entfernt. Letzteres erwies sich wesentlich, wie aus den weiter unten beschriebenen Versuchen hervorgeht. Das Kollimatorrohr des Spektrographen stand direkt vor dem Diaphragma der Glasglocke.

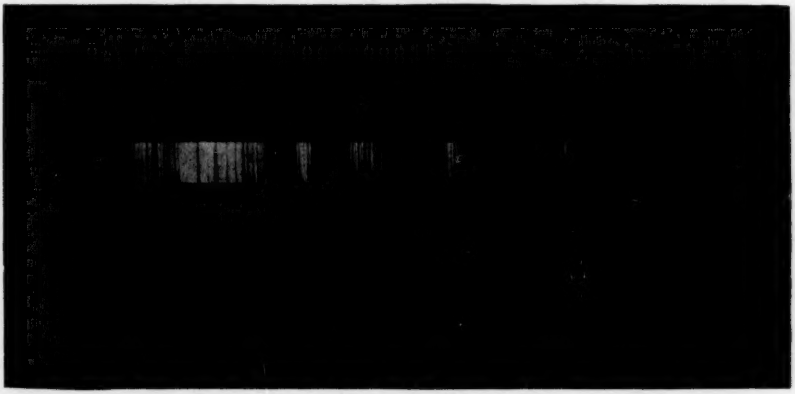


Anordnung zur spektrophotographischen Aufnahme des Phosphorlichts.

Fig. 4.

Die beste Aufnahme wurde bei einer Expositionsdauer von 95 Stunden und bei einer Spaltbreite von 0·25 mm erzielt. Ausser dem kontinuierlichen Spektrum im blauen und violetten Teil (die Platte war nicht sensibilisiert) erhielt man im ultravioletten Teil 14 scharf ausgebildete Linien und eine Bande in der Nähe von 3252 Angströmeinheiten. Es scheint, dass auch diese Bande aus einzelnen Linien besteht.

In der Fig. 5 ist dieses Phosphorspektrum unter dem Spektrum des Eisens wiedergegeben. Nach annäherndem Vergleich mit den Eisen-



Das ultraviolette Spektrum des Phosphorlichts: *a*) Eisenspektrum, *b*) Phosphorspektrum.

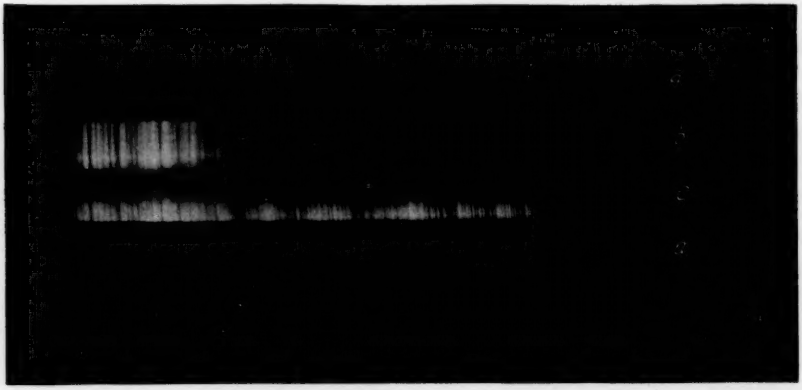
Fig. 5.

linien haben die Linien der Chemilumineszenz des Phosphors folgende Wellenlängen in Angströmeinheiten:

(3339); (2613); (2597); (2587); (2544); (2531); (2517);
(2507); **2474**; **2458**; 2454; 2398; (2387); (2381).

Am stärksten treten die Linien 2474 A. E. und 2458 A. E. hervor. Die eingeklammerten Linien sind recht schwach, so dass ihre Messung nicht mit derselben Genauigkeit geschehen konnte, wie die Bestimmung anderer Linien.

4. Wir wollten sehen, ob die charakteristischen Linien des Phosphorlichts sich nicht auch im Absorptionsspektrum des Phosphors wiederfinden. Zwei Phosphorlösungen wurden in einem Probierglas aus durchsichtigem Quarz untersucht: eine gesättigte Lösung des Phosphors in normalem Hexan und eine ebenfalls gesättigte Lösung des Phosphors in reinem Chloroform. Als Lichtquelle diente das Eisenbogenlicht. In beiden Fällen erhielten wir eine starke Absorption im ultravioletten Teil. Linien oder Banden traten jedoch nicht hervor (Fig. 6).



Absorptionsspektra: *a*) Emissionsspektrum des Phosphors im Geisslerschen Rohr,
b) Absorptionsspektrum der Phosphorlösung in Chloroform,
c) „ des reinen Chloroforms,
d) „ des Hexans,
e) „ der Phosphorlösung in Hexan.

Fig. 6.

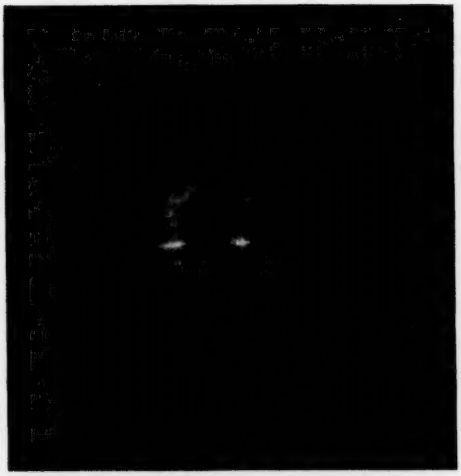
5. Das Phosphorlicht zeigt noch eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit, welche im Jahre 1904 von Jorissen[1]) entdeckt wurde. Die

[1]) Chem. Weekbl. **1**, 337 (1904); Chem. News **92**, 62 (1905); Bredig und Pemsel, Arch. f. wissensch. Photographie **1**, 33 (1899); Trautz, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 593 (1904).

Phosphorstrahlen dringen durch undurchsichtiges (lichtdichtes) Papier hindurch und wirken auf die photographische Platte.

Wir versuchten auch hier, zunächst mit Phosphorlösungen zu arbeiten. Die Phosphorlösung (in Paraffin) befand sich während dieser Versuche in einem Glasrohr. Es liess sich keine Wirkung auf der Platte feststellen.

Dann verwendeten wir wieder unsern Phosphorschirm. Die photographische Platte wurde in schwarzes, lichtdichtes Papier eingewickelt, welches zum Einpacken der Platten verwendet wird. Auf der durch Papier geschützten lichtempfindlichen Seite der Platte wurde eine Bleiplatte befestigt, in welcher der Buchstabe P ausgeschnitten war. Die photographische Platte mit dem Blei wurde dann vertikal gestellt. Vor ihr befand sich der Phosphorschirm in einer Entfernung von 2 cm. Nach 24stündiger Exposition fand man auf der Platte den Buchstaben P deutlich ausgebildet. Fig. 7 zeigt uns das Bild der Platte. Man bemerkt, dass die Wirkung des „Phosphorlichts“ sich auch auf die unmittelbare Umgebung des Ausschnitts erstreckt. Das spricht für einen Diffusionsvorgang.



Wirkung der „Phosphoremanation“ auf die photographische Platte durch „lichtdichtes“ Papier.

Fig. 7.

6. Man konnte vermuten, dass die Wirkung auf die Platte durch das schwarze Papier hindurch nicht von „Phosphorstrahlen“ herrührt, sondern von den gasförmigen Oxydationsprodukten des Phosphors.

Um die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen, haben wir folgenden Versuch angestellt. Die photographische Platte wurde, wie im

vorigen Versuch, in eine Lage schwarzes Papier eingewickelt und zusammen mit der Bleiplatte vertikal aufgestellt. Gegenüber der Platte befand sich der Phosphorschirm in derselben Entfernung, wie im vorigen Versuch. Jetzt wurde aber die ganze Anordnung in unmittelbarer Nähe des Abzugskanals im Digestorium aufgestellt, so dass die Produkte der Phosphoroxydation ständig weggesogen wurden, ohne die photographische Platte erreichen zu können. In der Tat konnte in diesem Versuch sogar nach 40stündiger Exposition keine Einwirkung auf der photographischen Platte nachgewiesen werden.

7. Zu demselben Resultat führte noch ein folgender Versuch. Zwischen das schwarze Papier und die Bleiplatte wurde ein ganz dünnes Glimmerblättchen eingeführt. Jetzt wurden die „Phosphorstrahlen" gezwungen, vor der Einwirkung auf die Platte das Glimmerblättchen zu durchdringen. Die Dicke des Glimmerblättchens betrug nur 0·03 mm. Sonst war der Versuch in genau derselben Weise angestellt, wie der erste. Aber jetzt liess sich keine Wirkung konstatieren. Nur an den Rändern war die Platte etwas angehaucht; wahrscheinlich ist die „Emanation" des Phosphors von den Seiten her hineindiffundiert.

8. Die beiden letzten Versuche zeigen, dass die Veränderung der photographischen Platte im Versuch 5 nicht den „Phosphorstrahlen" zuzuschreiben ist, sondern der direkten Einwirkung der sogenannten Phosphoremanation, d. h. gasförmiger (oder im Gas suspendierter) Stoffe, welche bei der Oxydation entstehen. In der letzten Zeit sind viele Beispiele der Einwirkung verschiedener Stoffe auf die photographische Platte untersucht worden. In fast allen Fällen ist aber bewiesen worden[1]), dass wir es nicht mit dem Einfluss irgendwelcher „Strahlen" zu tun haben, sondern mit einer direkten chemischen Wirkung von Stoffen. Als der an der Veränderung der Platte schuldige Stoff hat sich in den meisten Fällen das Wasserstoffsuperoxyd entpuppt. Da Wasserstoffsuperoxyd auch bei der Oxydation des Phosphors in feuchter Luft entsteht[2]), so ist wahrscheinlich, dass dieses Produkt auch in diesem Fall die Wirkung der „Phosphorstrahlen" vortäuscht.

[1]) Eine Zusammenstellung und Kritik diesbezüglicher Versuche findet der Leser in der Dissertation von C. Dombrowsky: „Über die Einwirkung verschiedener Stoffe, insbesondere des Wasserstoffsuperoxyds, auf die photographische Platte". Borna-Leipzig 1908.

[2]) Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie **1**, I, 129, VII. Aufl. bearb. von Friedheim. Heidelberg 1907.

Riga, Physikal-chem. Laboratorium des Polytechn. Instituts, 8. März 1912.

Dilatometrische Untersuchungen bei einigen synthetischen Prozessen.

Von

G. Galeotti.

(Aus dem Institut für Allgemeine Pathologie der Kgl. Universität Neapel.)

(Eingegangen am 30. 4. 12.)

In einer frühern Arbeit[1]) habe ich mich mit der Bestimmung der Volumschwankungen beschäftigt, die bei den Vorgängen der hydrolytischen Spaltungen dann eintreten, wenn die Spaltung der Moleküle von Wasserabsorption begleitet ist. In allen von mir studierten Fällen fand ich Volumverminderung. Diesmal wollte ich untersuchen, ob bei den umgekehrten Vorgängen, d. h. bei den synthetischen Prozessen, die mit Wasserabgabe einhergehen, Volumzunahme eintritt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit denselben Dilatometern ausgeführt, die mir zu der frühern Arbeit gedient haben; ich verweise deshalb den Leser hinsichtlich der technischen Angaben auf diese frühere Arbeit.

Beschreibung der Experimente.

Esterbildung.

1. Experiment.

Ich vermische 10 ccm Wasser mit 5 ccm Äthylalkohol und setze einige Tropfen einer 25%igen *HCl*-Lösung hinzu. Mit diesem Gemisch fülle ich ein Dilatometer, dessen Kapazität ca. 13 ccm beträgt. Temperatur des Thermostaten 33·1°.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
9 Minuten	0·1
19 „	0·2
50 „	0·3
180 „	0·8
18 Stunden	1·85
24 „	2·6
42 „	2·95

[1]) Dilatometrische Untersuchungen bei den hydrolytischen Spaltungen. Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 1 (1911).

Gesamtzunahme des Volumens in 42 Stunden 2·95 cm, entsprechend 0·0236 ccm.

2. Experiment.

Auf dieselbe Weise ausgeführt, aber mit einer grössern Menge *HCl*.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
5 Minuten	0·05
33 „	0·3
72 „	0·45
112 „	0·6
180 „	0·95
18 Stunden	2·7
25 „	2·9
42 „	3·05

3. Experiment.

Auf dieselbe Weise ausgeführt, aber mit einer noch grössern Menge *HCl*.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
8 Minuten	0·15
13 „	0·25
23 „	0·45
73 „	0·7
240 „	1·25
420 „	1·85
22 Stunden	3·15

Gesamtzunahme des Volumens nach Erreichung des Gleichgewichts 3·15 cm, entsprechend 0·0252 ccm.

Synthese des Buttersäureäthyls.

Zuerst untersuchte ich, ob auch bei der durch das Pankreasextrakt veranlassten hydrolytischen Spaltung des Buttersäureäthyls Volumabnahme eintreten würde. Diese Untersuchung wird verlangsamt und erschwert durch den Umstand, dass das Buttersäureäthyl sich nicht mit dem Wasser vermischt, sondern stets von ihm getrennt bleibt, und deshalb, weil man nicht fortwährend umrühren kann, nur ein kleiner Teil der Oberfläche der Estermasse mit dem Enzym in Berührung kommt.

4. Experiment.

In ein 12 ccm fassendes Dilatometer brachte ich 5 ccm Buttersäureäthyl, dann 2 ccm frisches Pankreasextrakt und 5 ccm Wasser.

Zeit	Sinken des Meniskus in der Kapillare in cm
1 Tag	0·15
2 Tage	0·3
3 „	0·35
5 „	0·6
7 „	0·8

Bei der hydrolytischen Spaltung des Buttersäureäthyls trat also eine Volumabnahme von 0·8 cm in der Kapillare ein, entsprechend 0·0072 ccm. Bei einem andern Experiment, das auf die gleiche Weise, aber mit gekochtem Pankreasextrakt gemacht wurde, zeigte sich keine Volumveränderung.

Hierauf begann ich mit den synthetischen Experimenten.

Wie bekannt, haben Kastle und Loewenhart[1]) die Reversibilität der Wirkung der Lipase für die Ester der untern niedrigen Säuren nachgewiesen. Diese Autoren sagen, wenn man Buttersäure (0·1 — 0·5-n.) mit Äthylalkohol und Pankreasextrakt mische, so bilde sich sehr rasch, auch bei gewöhnlicher Temperatur, das Buttersäureäthyl, das man an seinem charakteristischen Ananasgeruch erkennt. Dies geschieht nicht, wenn man den Versuch mit durch Wärme inaktiv gemachtem Pankreasextrakt wiederholt.

Bei meinen Untersuchungen bereitete ich gekochte Lösungen von Buttersäure und Äthylalkohol und vermischte sie dann mit frischem Pankreasextrakt. Jedesmal hatte die am Ende des Experiments aus dem Dilatometer entnommene Flüssigkeit den charakteristischen Geruch des Buttersäureäthyls.

5. Experiment.

Ich bringe ins Dilatometer 2 ccm frisches Pankreasextrakt und 10 ccm eines aus 25 ccm Wasser, 6 ccm Buttersäure und 6 ccm Alkohol bestehenden Gemisches.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
10 Minuten	0·1
20 „	0·2
60 „	0·3
180 „	0·4
420 „	0·5
22 Stunden	1·0
31 „	1·2
48 „	1·3

[1]) On Lipase and reversibility of its action. Amer. Chem. Journ. 24, 491 (1900).

6. Experiment.

Ausführung wie beim vorigen.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
10 Minuten	0·3
4 Stunden	0·5
12 „	1·0
24 „	1·25

7. Experiment.

Ausführung wie beim vorigen.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
40 Minuten	0·4
4 Stunden	0·5
12 „	0·95
24 „	1·3

Bei Kontrollversuchen, die mit gekochtem Pankreasextrakt gemacht wurden, zeigte sich keine Verschiebung des Meniskus in der Kapillare, und die dem Dilatometer entnommene Flüssigkeit hatte nicht den charakteristischen Geruch des Buttersäureäthyls. Man kann also die Schlussfolgerung ziehen, dass, während bei der durch die Pankreaslipase veranlassten hydrolytischen Spaltung des Buttersäureäthyls Volumverminderung eintritt, bei der durch dasselbe Enzym veranlassten umgekehrten Reaktion, d. h. bei der Synthese des vorhin erwähnten Esters eine Zunahme des Volumens eintritt, die unter den oben angegebenen Bedingungen 1·3 cm, d. h. 0·0117 ccm betrug.

Synthese der neutralen Fette.

Vor allem habe ich untersucht, ob bei der durch die Lipase bewirkten Spaltung der höhern neutralen Fette Volumverminderung eintritt, wie bei den andern hydrolytischen Spaltungen. Auch in diesem Falle ist die Untersuchung eine langsame und ergibt kein klares Resultat, weil es schwer hält, im Dilatometer ohne Erschütterung eine stabile Emulsion so aufzubewahren, dass die Wirkung des Enzyms auf eine grosse Fläche des Fettes ermöglicht wird. Ich habe versucht, die Bildung und Permanenz der Emulsion durch Zusatz von Seifen und Galle zu erleichtern, aber auch dies genügte nicht, und es erfolgte stets im Dilatometer nach einer mehr oder minder langen Zeit die Absonderung des Fettes auf Kosten der Intensität der Reaktion.

Ich verwendete eine Oleïnemulsion, der ich mit Toluol gesättigtes

Pankreasextrakt zusetzte. Bei der Temperatur von 33° bemerkte ich Volumverminderungen, die 0·1 und 0·2 cm der Kapillare entsprachen.

Was die Synthese der höhern Fette mittels der Lipase anbetrifft, will ich daran erinnern, dass Hanriot[1]) mit diesem Enzym einen Butteräther des Glycerins, Pottevin[2]) das Mono- und das Triolein und Hamsick[3]) das Palmitin erhalten hat. Ferner hat der letzte Autor gefunden, dass die Synthesen mit den Lipasen durch die Gallensalze und Seifen beschleunigt und durch die Salzsäure verhindert werden. Vor kurzem hat Iwanow[4]) die reversible Wirkung der in den Samen verschiedener Pflanzen enthaltenen Lipase studiert.

Ich habe versucht, die Synthese des Butyrins und des Oleïns mittels der Pankreaslipase zustande zu bringen.

Synthese des Butyrins.

8. Experiment.

Ich bringe ins Dilatometer 2 ccm Pankreasextrakt und fülle ersteres dann mit einer aus 30 ccm Wasser, 6 ccm Glycerin und 6 ccm Buttersäure bestehenden Lösung, Temperatur 33·2°.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
50 Minuten	0·5
2 Stunden	0·7
4 „	0·9
24 „	1·0

9. Experiment.

Ausführung wie beim vorigen Experiment.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
14 Minuten	0·2
6 Stunden	0·6
28 „	0·95
48 „	1·0

[1]) Sur la réversibilité des actions diastatiques, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **53**, 70—72 (1901).

[2]) Sur le mécanisme des actions lipolytiques, Compt. rend. de l'Acad. de Sc. **136**, 693 (1903); Actions diastatiques réversibles, Bull. de la Soc. de Chim. **35**, 693 (1906).

[3]) Über den Einfluss der Galle auf die Fettsynthese, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 232 (1910); Zur Kenntnis der Pankreaslipase, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 238 (1911).

[4]) Über Ölsynthese unter Vermittlung der pflanzlichen Lipase, Ber. d. d. bot. Ges. **29**, 595 (1911).

10. Experiment.

Ausführung wie vorher.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
1 Stunde	0·1
24 Stunden	0·2

Synthese des Oleïns.

11. Experiment.

Emulsion von 5 ccm reiner Ölsäure mit 5 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Natriumhydratlösung. Ich setze 3 ccm mit Toluol gesättigtes Pankreasextrakt zu und fülle das Dilatometer mit dieser Flüssigkeit. Nach drei Tagen zeigte sich eine 0·2 cm der Kapillare entsprechende Volumzunahme.

12. Experiment.

Die Emulsion wurde auf dieselbe Weise bereitet. Ich setze etwas mit Toluol gesättigte Schweinegalle hinzu. Nach vier Tagen konstatiere ich eine 0·25 cm der Kapillare entsprechende Volumzunahme.

13. Experiment.

Die Emulsion wurde auf dieselbe Weise bereitet. Statt des Pankreasextrakts setze ich jedoch Extrakt der Darmschleimhaut und Schweinegalle hinzu, die mit Toluol gesättigt sind. Nach vier Tagen konstatiere ich eine 0·3 cm der Kapillare entsprechende Volumzunahme.

Weitere Experimente wurden auf gleiche Weise mit ähnlichen Resultaten gemacht. Mithin kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass, während bei der Spaltung der höhern Fette Volumabnahme eintritt, bei der ebenfalls durch die Lipase bewirkten umgekehrten Reaktion Volumzunahme eintritt.

Kondensierung der Hexosen.

Da ja bei der hydrolytischen Spaltung der Polysaccharide Volumverminderung eintritt, war natürlich vorauszusehen, dass bei der Kondensierung der einfachsten Kohlenhydrate Volumzunahme vorhanden sein muss.

Hinsichtlich dieser synthetischen Prozesse muss ich hier zunächst die folgenden Daten der Literatur anführen.

Fischer[1]) studierte die Wirkung der konzentriertern Salzsäure auf

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3687 (1890).

den Traubenzucker. Er sagt, wenn man 100 Teile Traubenzucker in 100 Teilen *HCl* vom spezifischen Gewicht 1·19 auflöse und die Lösung ca. 15 Stunden lang bei 10—15° stehen lasse, bilden sich Isomaltose und Dextrinkörper. Die Lösung werde kaum bräunlich. Dann behauptete Croft Hill[1]), die in den Bierhefen enthaltene Maltase sei infolge einer Umkehrung der Enzymwirkung imstande, die Maltose aus dem Traubenzucker wieder herzustellen. Emmerling[2]) jedoch wies nach, was er auch bestätigte, dass die Synthese eintritt, dass es sich nicht um Maltose, sondern um Isomaltose handle. So gelang es auch Fischer und Armstrong[3]), mittels der in den Kephirkörnchen enthaltenen Laktase aus dem Traubenzucker und der Galaktose ein Disaccharid zu rekonstruieren, das nicht wirklich Laktose ist, sondern ein affiner Stoff, den man Isolaktose genannt hat.

Bei meinen Experimenten habe auch ich die Synthese der Polysaccharide nicht nur mit Salzsäure, sondern auch mit den Enzymen versucht; mit den letztern habe ich jedoch noch keine positiven Resultate erhalten, obwohl ich mit Maltase, die nach der Methode von Croft Hill und von Emmerling aus den Hefen extrahiert wurde, mit sehr aktiver Invertase und mit Laktase der Kephirkörnchen experimentiert habe. Als Material zum Kondensieren verwendete ich reinen Traubenzucker und reine Galaktose und das Produkt der Invertierung des Rohrzuckers, nachdem in letzterm das Ferment, welches die Invertierung bewirkt hatte, inaktiviert worden war, und nach einer genügenden Konzentrierung der Flüssigkeit. Aber, ich wiederhole es, es ist mir auf diese Weise nicht gelungen, noch synthetische Prozesse zu erhalten, die mit dem Polarimeter und dem Dilatometer nachzuweisen waren.

Dagegen habe ich mit der Salzsäure positive und bei den verschiedenen Experimenten übereinstimmende Resultate erhalten.

14. Experiment.

Ich löse eine reichliche Menge fein pulverisierten Traubenzuckers in *HCl* vom spezifischen Gewicht 1·19 auf und bringe die Flüssigkeit in ein Dilatometer. Temperatur 14·6°.

---

[1]) Synthetic Action on Dextrose with Pancreatic ferm, Journ. of Physiol. **28**, proc. 26 (1902); The reversibility of Enzyme or ferment action, Journ. Chem. Soc. Trans. **83**, 578 (1903); Reversible Zymohydrolysis, Journ. Chem. Soc. Trans. **73**, 634 (1898).

[2]) Synthetische Wirkung der Hefemaltase, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3810 (1901).

[3]) Synthese einiger neuer Disaccharide, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3144 (1902).

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
1 Stunde	0·1
4 Stunden	0·85
24 „	2·5
31 „	2·65
48 „	2·85
72 „	3

Nach 72 Stunden zeigt sich keine Verschiebung des Meniskus im Dilatometer mehr. Die Flüssigkeit ist leicht braun geworden.

15. Experiment.

Ich löse 10 g Traubenzucker in 10 ccm konzentrierter *HCl* auf und bringe die Flüssigkeit in ein Dilatometer. Temperatur 14·6°.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
1 Stunde	0·15
4 Stunden	0·9
24 „	2·6
31 „	2·8
48 „	2·9
72 „	2·9

Die Flüssigkeit ist gelblich geworden.

16. Experiment.

Ich bringe eine Lösung von Rohrzucker bei 30° mittels Invertase vollständig zur Invertierung. Dann wird die Flüssigkeit gekocht und bei niedriger Temperatur konzentriert. Ich setze eine gleiche Menge konzentrierter *HCl* hinzu und bringe die Mischung in ein Dilatometer. Temperatur 14·6°.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
1 Stunde	1·0
2 Stunden	2·2
6 „	3·6
24 „	6·5

Die Flüssigkeit ist braun geworden.

17. Experiment.

Auf dieselbe Weise ausgeführt wie das vorige. Temperatur 14·6°.

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
15 Minuten	0·4
1 Stunde	1·1

Zeit	Ansteigen des Meniskus in der Kapillare in cm
2 Stunden	2·2
6 „	3·6
24 „	6·5
48 „	6·5

Die Flüssigkeit ist braun geworden.

18. Experiment.

15 ccm konzentrierte Lösung des Produkts der Invertierung des Rohrzuckers, 15 ccm konzentrierte *HCl*. Mit dieser Mischung fülle ich das Dilatometer. Temperatur 32·8°.

Zeit	Ansteigen d. Meniskus in der Kapillare in cm	Zeit	Ansteigen d. Meniskus in der Kapillare in cm
20 Minuten	0·1	7 Tage	5·8
2 Stunden	0·25	11 „	7·85
5 „	0·6	16 „	13·10
24 „	1·7	18 „	15·3
2 Tage	2·7	20 „	17
3 „	3·5	22 „	19
4 „	4·1	24 „	21
5 „	4·7	29 „	24·5

Der Meniskus ist am Ende der Kapillare angelangt; deshalb muss das Experiment abgebrochen werden. Die Flüssigkeit ist beinahe schwarz geworden, und als sie aus dem Dilatometer entfernt wird, sehe ich, dass sich eine schwärzliche schleimige Masse gebildet hat. Die Volumzunahme von ca. 13 ccm Flüssigkeit betrug in 29 Tagen 0·220 ccm.

19. Experiment.

12 ccm konzentrierte Lösung des Produkts der Invertierung des Rohrzuckers, 5 ccm konzentrierte *HCl*. Mit diesem Gemisch fülle ich ein ungefähr 13 ccm fassendes Dilatometer. Temperatur 32·8°.

Zeit	Ansteigen d. Meniskus in der Kapillare in cm	Zeit	Ansteigen d. Meniskus in der Kapillare in cm
29 Minuten	0·8	18 Tage	25·0
4 Stunden	1·7	22 „	27·0
17 „	4·85	28 „	29·3
2 Tage	7·5	34 „	32·5
3 „	9·5	39 „	34·3
4 „	14·9	47 „	36·8
10 „	20·0	55 „	38·3
15 „	21·5		

Die Volumzunahme in 55 Tagen betrug 0·345 ccm.

Bei den Experimenten 14, 15, 16 und 17, die bei niedriger Temperatur gemacht wurden, und bei denen die im Dilatometer enthaltene Flüssigkeit nur eine leicht braune Färbung annahm, und die Volumschwankung schnell eine feste Grenze erreichte, lässt sich annehmen, dass diese Schwankung nur durch die Kondensierung der Exosen veranlasst wurde, die sich wahrscheinlich zu Disacchariden und Dextrinkörpern vereinigt haben. Die Reaktion erreichte in 24 Stunden einen Gleichgewichtszustand.

Bei den bei der Temperatur 32·8° gemachten Experimenten war die Erscheinung komplizierter, weil alsdann die Salzsäure die Exosen tiefgehender angegriffen hat, indem sie wahrscheinlich Lävulinsäure und Huminstoffe in Menge bildete: dieser Prozess dauert viele Tage, und die Volumschwankungen sind sehr beträchtlich.

Aber bei allen diesen Reaktionen tritt Wasserverlust in den Molekülen der gelösten Stoffe und infolgedessen Volumzunahme ein. Dies stimmt mit den Resultaten der vorigen Arbeit überein und bestätigt die Erklärung, zu der ich gelangte.

Zusammenfassung.

1. Während bei den hydrolytischen Spaltungen Volumverminderung eintritt, tritt bei den umgekehrten Reaktionen, nämlich bei den Synthesen, unter Wasserabgabe Volumzunahme ein. Dies hat sich bei mir ergeben:

bei der Bildung des Äthylacetats,
" " " " Buttersäureäthyls,
" " Synthese " Butyrins,
" " " " Oleïns und
" " Kondensierung der Exosen.

2. Die Volumzunahme lässt sich erklären als abhängig vom Übergang von Wassermolekülen aus der Zusammensetzung des gelösten Stoffs in die Masse des Lösungsmittels, gerade so wie der Übergang von Wasser aus dem Lösungsmittel in die Zusammensetzung der aufgelösten Moleküle Volumverminderung verursacht.

Geschmolzene Salze als Lösungsmittel.

Die Ionisation darin gelöster Salze.

Von

W. C. Bray[1]).

(Eingegangen am 25. 3. 12.)

In einer neuerdings erschienenen Abhandlung hat Sackur[2]) auf Grund eigener und fremder Untersuchungen die folgenden allgemeinen Sätze aufgestellt. In sehr vielen Fällen ist die molare Gefrierpunktserniedrigung praktisch konstant bis zu molarer Konzentration aufwärts. Gelöste Salze, die mit dem Lösungsmittel ein Ion gemeinsam haben, zeigen in der Regel das normale Molargewicht, während Salze, die mit dem Lösungsmittel kein Ion gemeinsam haben, je nach ihrer Ionenzahl nahezu die doppelte oder dreifache molare Schmelzpunktserniedrigung hervorrufen.

Zur Erklärung dieser Regelmässigkeiten adoptiert Sackur die schon von andern Autoren, besonders Lorenz, gemachte Annahme, dass das Lösungsmittel hochgradig ionisiert sei, und „dass daher nach dem Massenwirkungsgesetz eine Zurückdrängung der Dissociation von gleichionigen gelösten Zusätzen eintreten muss". Infolge dieser Annahme müssen gelöste Salze mit gemeinsamem Ion, die normale Depression geben, nur sehr wenig ionisiert sein.

Die zu diesem Schlusse führende Überlegung ist indessen fehlerhaft, und ausserdem ist es wahrscheinlich, dass gelöste Salze mit einem gemeinsamen Ion hochgradig ionisiert sind. Diese Frage ist von Goodwin und Kalmus[3]) in einer neuern Studie aus dem hiesigen Laboratorium erörtert worden, aber Sackur hat ihre Abhandlung übersehen.

Wenn wir einen Stoff AB betrachten, der im flüssigen Zustande nach $A \rightleftarrows A + B$ weitgehend in seine Komponenten gespalten ist, so kann man zeigen, dass der Schmelzpunkt von AB durch Zusatz einer kleinen Menge von A und B nicht erniedrigt wird. Dieser Satz ist schon 1892 von Stortenbeker[4]) bewiesen worden, und einen kürzern Beweis hat später G. N. Lewis[5]) gegeben. Goodwin und Kalmus

[1]) Nach dem englischen Manuskript übersetzt von K. Drucker.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 550 (1912).

[3]) Phys. Rev. **28**, 19 (1909).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 183 (1891).

[5]) Proc. Am. Acad. **43**, 286 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 158 (1907).

skizzierten diesen letzten Beweis nochmals und sprachen die Ansicht aus, dass kein Grund vorliege, der die Anwendung des Satzes im Falle eines stark ionisierten geschmolzenen Salzes $AB \rightleftarrows A^- + B^+$ verböte; wenn eine kleine Menge eines Salzes AD mit dem gemeinsamen Ion A^- zugesetzt wird ($AD \rightleftarrows = A^- + D^+$), so ist es offenbar, dass das gemeinsame Ion A^- keinen Einfluss auf den Schmelzpunkt von AB haben kann, und dass der durch ein Mol des nicht gemeinsamen Ions D^+ bewirkte Effekt gleich dem von einem Mol des nicht ionisierten Stoffs AD sein wird. Setzt man ein Salz mit gemeinsamem einwertigem Ion zu, so ist es danach unmöglich, aus der Tatsache, dass es die normale Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels gibt, irgendwelche Schlüsse auf seinen Ionisationsgrad zu ziehen. Ähnlich würde ein einwertiges Salz mit nicht gemeinsamem Ion die doppelte normale Depression geben; aber wie Sackur dargelegt hat, ist es unmöglich, zu entscheiden, zu welchem Teile das Salz in $C^+ + D^-$ ionisiert ist, und zu welchem es Umwandlung unter Bildung der unionisierten Stoffe $AC + BD$ erfahren hat.

Goodwin und Kalmus haben indessen dargetan, dass in dem Falle zweier ein-zweiwertiger Salze mit gemeinsamem, zweiwertigem Ion eine Unterscheidung zwischen grosser und kleiner Ionisation des gelösten Salzes möglich ist; denn falls völlige Ionisation des gelösten Salzes angenommen wird, so wird die (durch die beiden nicht gemeinsamen Ionen verursachte) Molardepression doppelt so gross sein als ohne Ionisation. Bei drei Messungen mit $PbBr_2$ in $PbCl_2$ gelöst fanden sie die molare Depression 1·63, 1·70 und 1·71mal so gross als den berechneten normalen Wert und schlossen daraus auf hohe Ionisation des gelösten Stoffs.

Ähnliche Resultate ergeben Sackurs Messungen an Na_2CO_3 und K_2CO_3[1]). Die durch K_2CO_3 in Na_2CO_3 bewirkte Molardepression ist 46, während die Werte für die drei Salze $NaCl$, Na_2CrO_4 und $BaCO_3$ 30, 32 und 29 sind. Die normale Molardepression, die zurzeit nicht berechnet werden kann, wird nur wenig vom Mittel 30 dieser drei Salze abweichen, und die Depression für K_2CO_3 ist also 1·53mal so gross als der normale Wert. Im Falle des Lösungsmittels K_2CO_3 wird die normale Molardepression wahrscheinlich zwischen 32 und 41 liegen, den Werten für K_2CrO_4 und KCl, und die Depression 55 für Na_2CO_3 ist dann 1·72 und 1·34mal so gross[2]).

[1]) Loc. cit. S. 559.

[2]) In dem andern in dieser Abhandlung enthaltenen Beispiel, K_2SO_4 in Na_2SO_4 gelöst, beträgt die Molardepression 44, während $NaCl$ 58 ergibt, und der

Da also das vorliegende Beweismaterial eher für grosse als für gar keine Ionisation im Falle gelöster ein-zweiwertiger Salze mit gemeinsamem, zweiwertigem Ion spricht, so scheint es natürlich, zu schliessen, dass alle gelösten geschmolzenen Salze stark ionisiert sind. Mit andern Worten: geschmolzene Salze sind Lösungsmittel von sehr grosser dissociierender Kraft.

In dieser Erörterung ist angenommen worden, dass das reine geschmolzene Salz, das Lösungsmittel, stark ionisiert ist. Diese Annahme wird durch die Konstanz der Molardepression bis zu so hohen Konzentrationen wie 1-molar gestützt, denn damit ein gemeinsames Ion den Schmelzpunkt nicht beeinflusst, muss seine zugefügte Menge klein sein im Verhältnis zu der bereits in der Lösung vorhandenen.

Die obigen Resultate von Goodwin und Kalmus können dahin gedeutet werden, dass PBr_2 in $PbCl_2$ gelöst zu ungefähr 70% ionisiert ist, falls die Ionisation betrachtet wird als:

$$PbBr_2 \rightleftarrows Pb^{++} + 2\,Br^-. \qquad (1)$$

Dabei wird aber die Möglichkeit der Anwesenheit der intermediären Ionen[1]) $PbBr^+$ und $PbCl^+$ ausser acht gelassen, und es ist tatsächlich unmöglich, zu entscheiden, welcher Betrag vom Bleibromid als $PbBr^+$ anwesend ist. Das wird offenbar, wenn wir den extremen Fall betrachten, dass die Ionisation nur nach der Gleichung:

$$PbBr_2 \rightleftarrows PbBr^+ + Br^- \qquad (2)$$

erfolgt. Jetzt ist kein mit dem Lösungsmittel gemeinsames Ion vorhanden, und die maximale Depression (für vollständige Ionisation) würde doppelt so gross sein wie der normale Wert, was dasselbe ist, als wenn das Salz völlig nach Gleichung 1 ionisiert wäre. Eine Prüfung der andern von Sackur untersuchten Beispiele zeigte, dass in keinem Falle entschieden werden konnte, ob das aus einem ein-zweiwertigen Salze stammende intermediäre Ion in grossem oder kleinem Betrage anwesend war.

---

normale Wert nicht berechnet werden kann. Es scheint indessen vorläufig der Schluss zulässig, dass K_2SO_4 in diesem Lösungsmittel abnorme Werte gibt, desgleichen die Annahme (die Sackur für Na_2CrO_4, $BaSO_4$ und $SrCO_3$ im gleichen Lösungsmittel gemacht hat, Fig. 3, S. 561), dass feste Lösungen auftreten. — Diese Ansicht wird übrigens durch das neue Resultat H. W. Footes (J. American Chemical Society **33**, 465 (1911) unterstützt, welcher fand, dass Kalium- und Natriumsulfat bei 25° in Gegenwart ihrer wässerigen Lösungen eine beschränkte Serie von Mischkristallen bilden.

[1]) Über den Nachweis der Anwesenheit intermediärer Ionen in wässeriger Lösung ein-zweiwertiger Salze vergl. Harkins (J. Am. Chem. Soc. **33**, 1859 (1911).

Boston, Mass., Research Laboratory of Physical Chemistry, Massachusetts Institute of Technology.

Geschmolzene Salze als Lösungsmittel.

Erwiderung an Herrn W. C. Bray.

Von

O. Sackur.

(Eingegangen am 10. 5. 12.)

In der vorstehenden Notiz nimmt Herr Bray an, dass ich bei der Diskussion meiner Versuche die Abhandlung von Goodwin und Kalmus nicht berücksichtigt habe. Dies ist jedoch ein Irrtum, den Herr Bray nicht begangen hätte, wenn er meine am Eingang der beanstandeten Arbeit zitierten frühern Veröffentlichungen eingesehen hätte. In meiner ersten Arbeit[1]) über geschmolzene Salze und auch in meinem Vortrage vor der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft 1910 habe ich mich nämlich selbst der Ansicht von Goodwin und Kalmus angeschlossen, habe ich mich aber dann durch die Diskussionsbemerkungen von Nernst und Lorenz veranlasst gesehen, meinen Standpunkt zu ändern, und die Anschauung von Goodwin und Kalmus als irrig erkannt. Auf diese Angelegenheit bin ich in der Anmerkung S. 649 meines Vortrages[2]) ausführlich eingegangen, und glaube daher, mich heute mit dem Hinweis auf meine damaligen Ausführungen begnügen zu können. Übrigens habe ich ausdrücklich betont[3]), dass die Zurückdrängung der Dissociation des gelösten Salzes in dem geschmolzenen gleichionigen Lösungsmittel nicht immer vollständig zu sein braucht, und bin zurzeit mit der genauesten Feststellung des Dissociationsgrads einiger Salze beschäftigt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 448 (1910).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 649 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 554 (1912).

Breslau, 9. Mai 1912.

Berichtigung.

Von

R. Sahmen.

(Eingegangen am 25. 5. 12.)

Wenn in Fig. 15 auf Seite 442 meiner Abhandlung über ternäre Mischkristalle[1]) die Linien $d_2 l_1$ und $e_3 l_1$ über den Punkt l_1 hinaus verlängert werden, so fällt die Verlängerung der Geraden $d_2 l_1$ ins Gebiet der ungesättigten Schmelzen $l_1 l_2 l_5 l_4$, die Verlängerung der Linie $e_3 l_1$ dagegen ins Zweiphasengebiet $l_1 l_4 e_2 d_2$. Nach Schreinemakers[2]) ist aber eine solche Lage der Linien nicht möglich. Die Kurve $l_1 l_4$ muss im Winkel zwischen $d_2 l_1$ und der Fortsetzung von $e_3 l_1$ liegen. Ähnliche Zeichenfehler enthalten die Figg. 14 und 19. In Fig. 14 muss man sich den Punkt l_1 so weit nach rechts unten verschoben denken, dass die Verlängerung der Geraden $d_2 l_1$ ins Zweiphasengebiet $l_1 l_2 d_3 e_3$ fällt, und in Fig. 19 muss man den Punkt l_3 so weit nach rechts verschieben, dass die Verlängerung der Geraden $e_3 l_3$ ins Flüssigkeitsfeld $l_2 l_3 l_5 l_4$ fällt.

Beim Schnittpunkt der drei gestrichelten Kurven in Fig. 19 ist der Buchstabe P weggelassen.

Auf Seite 452 Zeile 16 von oben muss es heissen $E_2 E_3 e_1 d_1$ statt $E_2 E_3 e_1 d_1$.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 421—455 (1912).

[2]) Die heterogenen Gleichgewichte. 3. Heft. 1. Teil. Seite 73 und 264.

Bücherschau.

The relations between chemical Constitution and some Physical Properties by S. Smiles (Text-Books of Physical Chemistry edited by Sir William Ramsay). XIV + 583 S. Longmans, Green & Co., London 1910. Preis 14 sh.

Das Buch lässt sich als eine Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen bezeichnen. Es behandelt nach einem einleitenden Kapitel zunächst die mechanischen Eigenschaften, Kapillarität, innere Reibung und die Volumverhältnisse, sodann die thermischen Eigenschaften, die spezifische Wärme, Schmelzpunkt und Siedepunkt, ferner die optischen Eigenschaften, Refraktion, Dispersion, ferner Absorption, Fluorescenz und magnetische Drehung. Ein Schlusskapitel, das sich auf elektrische Eigenschaften bezieht, behandelt nur die anomale elektrische Absorption, während die Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit, der elektromotorischen Kraft usw. in andern Bänden der Sammlung vorgenommen ist.

Eine Durchsicht des Werkes ergibt, dass es mit grosser Gewissenhaftigkeit und Sorgfalt kompiliert worden ist. Auch zeigt der Verfasser in der Diskussion der Resultate ein ruhiges und nüchternes Urteil. Dagegen ist der schöpferische Teil des Buches ein wenig zu kurz gekommen. Auch in dem Schlusskapitel, in welchem eine Art von Summe aller Ergebnisse gezogen wird, kommt nichts zur Geltung als die Überzeugung, dass die vorhandenen Tatsachen, soweit sie bekannt sind, noch nicht zu irgendwelchen erheblichen Schlüssen in bezug auf die Konstruktionsfragen benutzt werden können. Der Autor erhofft von einer vertieften Untersuchung des Valenzbegriffs in dieser Beziehung bessere Resultate und macht auch gelegentlich die Bemerkung, dass die bisherige Auffassung der chemischen Molekel als eines ruhenden Systems nicht mit den Tatsachen in Einklang gebracht werden kann und einer dynamischen Auffassung zu weichen hat. Freilich: Wie diese anzugreifen ist, darüber gibt er nur Andeutungen, die im wesentlichen auf die Theorie der Atome von J. J. Thomson hinauskommen. *W. O.*

Berichtigung.

In der Abhandlung von P. Walden und R. Swinne: „Beiträge zur Kenntnis der Kapillaritätskonstanten usw.“, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 753 (1912), Zeile 12 von unten, ist leider beim Druck ein Passus in Fortfall gekommen, wodurch das Verdienst von W. Kistjakowsky nicht erwähnt worden ist. Der Satz hat zu lauten: „Es sei daran erinnert, dass seinerzeit — nach der Regel von Kistjakowsky (1906), alsdann unabhängig von Walden (1908) — für die molare Kohäsion $\frac{Ma^2}{T_\sigma} \sim 0{\cdot}0116$, sowie . . . .“

Das Atomgewicht des Radiums.

Von

Robert Whytlaw-Gray und Sir William Ramsay[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 3. 12.)

Die wesentlichen Bedingungen bei der Bestimmung des richtigen Äquivalents eines Elements sind:

1. eine reine Verbindung des Elements und genügende Anhaltspunkte für die Reinheit;

2. eine vorteilhafte Umwandlung, wobei das Gewicht des Elements oder derjenigen Elemente, welche mit jenem verbunden sind, dessen Äquivalent bestimmt werden soll, so gross wie möglich ist;

3. wenn möglich keine Überführung und keine Operation, welche den Gebrauch von Reagenzien erforderlich macht, die in die Lösung absorbierbare Stoffe einführen können;

4. eine so grosse Menge, dass sie ausreicht, um mit der zur Verfügung stehenden Wage die Bestimmung des Gewichts wenigstens auf einen Teil in 20000 Teilen zu ermöglichen;

5. widerstandsfähige Gefässe, die nicht ihrerseits Materie an die Substanz abgeben und so deren Reinigung erschweren.

Bestimmungen des Äquivalents von Radium sind von Frau Curie, von Sir Edward Thorpe und von O. Hönigschmid ausgeführt worden. Frau Curies erste Bestimmung im Jahre 1902 kann als eine zugestandenermassen nur rohe Annäherung betrachtet werden. Indem sie sich 90 mg des Chlorids bediente, fand sie das Atomgewicht zu 225, die zweifellos berechtigte Annahme machend, dass das Radium ein zweiwertiges Element ist[2]). Ihre zweite Bestimmung, von der ein kurzer Bericht in den Compt. rend. vom 19. August 1907 und ein vollständiger in „Le Radium“ enthalten ist, welch letzterer sich im „Jahrbuch der Radioaktivität“ **6**, S. 38, ungekürzt übersetzt findet, wurde mittels derselben Methode ausgeführt, nämlich der Fällung und Wägung von Silberchlorid aus einem bekannten Gewicht wasserfreien Radiumchlorids.

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Compt. rend., Juli 1902 und Ann. Chim. Phys. **30** (1903).

Frau Curie schritt in ihren frühern Arbeiten zu dem endgültigen Atomgewicht progressiv fort, indem sie die Zahl von 140 auf 146, dann auf 174, dann auf mehr als 220 und 1902 auf 223·3 erhöhte; schliesslich erhielt sie, mit 90 mg, die Zahlen 225·5, 226·0 und 224·2, Mittel = 225·2, welchen Wert sie als auf eine Einheit genau betrachtete.

Die in ihrer spätern Abhandlung beschriebene Kristallisationsmethode wird nur angedeutet. Es wurde eine Lösung von Radiumchlorid in Salzsäure verwendet; 0·55 g wurden aufgelöst und eingedampft und setzten nadelscharfe Kristalle ab. „Die Kristallisation wurde fortgesetzt, bis sich fast das ganze Salz ausgeschieden hatte; das Präparat wurde abkühlen gelassen; die Mutterlauge, die sehr wenig Salz enthielt (1 bis 2 mg in mehrern Kubikzentimetern der Lösung) wurde abgegossen. Ich habe eine grosse Anzahl derartiger Operationen ausgeführt und die verschiedenen Portionen immer zusammengegeben. Das Salz wurde dann in zwei Teile geteilt, eine erste und eine letzte Portion." Die Proben wurden darauf spektroskopisch auf Baryum untersucht. Sie fügte dann Alkohol zu einer sehr konzentrierten wässerigen Lösung, bis das Salz vollständig ausgeschieden war (der gesperrte Druck rührt von uns her). Die Flüssigkeit wurde dann abgegossen und zu der Mutterlauge gefügt. Auf diese Weise erreichte sie eine gewisse Verbesserung; es ist indessen nicht ersichtlich, wieso eine Verbesserung erzielt wurde, wenn eine vollständige Ausfällung des Salzes erfolgte.

Das Silberchlorid wurde abfiltriert, getrocknet, verascht und auf einer auf 0·05 mg empfindlichen Wage gewogen. Die verwendete Menge betrug ungefähr 0·40 g. Nach Abzug des Gewichtes der Filterasche ergaben sich die Zahlen 226·62, 226·31 und 226·42, wobei die Werte $Ag = 107·93$ und $Cl = 35·45$ genommen worden waren. Setzt man an deren Stelle 107·88 und 35·46, so sind die Zahlen um 0·09 niedriger oder 226·53, 226·22 und 226·33. Das Mittel hieraus beträgt **226·36.**

Frau Curie spricht sich ungünstig über die Kristallisation des Bromids aus. Sie gibt an, dass das Bromid, da es viel löslicher ist als das Chlorid, sich weniger leicht kristallisieren lässt, und dass es unbeständig ist und sich sehr rasch verändert. Wir werden sehen, dass diese Bemerkungen nicht zutreffen. Sie macht auch die Angabe, dass es unmöglich ist, einen Niederschlag von Radiumsulfat zu verhindern. Dies haben wir nicht beobachtet, da wir zweckmässig darauf achteten, die Gefässe bedeckt zu halten. Sie hatte auch Schwierigkeiten mit den Verunreinigungen im destillierten Wasser und der Salzsäure, die sie benutzte, trotzdem sie sogar besonders hergestellt und in Platinflaschen aufbewahrt waren. Das Chlorsilber war immer radioaktiv und lumines-

zierend, aber Frau Curie gibt an, dass es kein durch die Wage feststellbares Radium enthielt.

In seiner Bakerian Lecture für 1907[1]) beschrieb Sir Edward Thorpe Versuche über das Äquivalent des Radiums. Sein Rohmaterial, das durch die Zuvorkommenheit der österreichischen Regierung der Royal Society zur Verfügung gestellt worden war, bestand aus „ungefähr 500 kg" oder etwa einer halben Tonne Joachimsthaler Pechblenderückständen. Diese Rückstände wurden von der österreichischen Regierung zur vorläufigen Extraktion an Herrn Armet de Lisle in Paris gesandt. Thorpe bemerkt: „Von den Rückständen, wie sie von Herrn Armet de Lisle erhalten wurden, wurde angegeben, dass sie eine ungefähr $2^1/_2$ mal so hohe Radioaktivität wie Uran besassen." Dies entspricht der Erfahrung Frau Curies, denn sie schrieb[2]): „La pêcheblende que nous avons analysée était environ deux fois et demi plus active que l'uranium." Die Gesamtaktivität der von Herrn Armet de Lisle erhaltenen 500000 g war demnach gleich derjenigen von:

$$500000 . 2{\cdot}5 = 1250000\,\text{g Uran.}$$

Thorpe erhielt aus Paris 413 g des Chloridgemisches von Baryum und Radium, dessen Radioaktivität das 560fache derjenigen des Urans betrug. Daher besassen die 413 g eine Gesamtaktivität gleich derjenigen von:

$$413 . 560 = 232000\,\text{g Uran.}$$

Nimmt man die Radioaktivität von reinem Radiumchlorid 1800000mal so hoch an wie diejenige des gleichen Gewichts Uran, so ergeben sich die Zahlen:

Nach Paris geliefert: $\frac{1250000}{1800000} = 694$ mg reinen Radiumchlorids.

Erhalten in London: $\frac{232000}{1800000} = 129$ mg reinen Radiumchlorids.

Die von Thorpe befolgte Methode zur Trennung von Radium und Baryum war „wesentlich dieselbe wie die von Frau Curie angenommene"; 9400 Umkristallisierungen der Chloride wurden ausgeführt, gegen Ende in Quarzgefässen. Es werden keine Details über die Kristallisationsmethoden angegeben. Die Analysenmethode war ebenfalls die gleiche wie die von Frau Curie verwendete, nämlich Fällung des Silberchlorids aus dem gelösten mit Salpetersäure angesäuerten Radiumchlorid, Absitzenlassen, sechsmaliges Auswaschen mit destilliertem Wasser, Trocknen bei 160° und Wägen auf einer Analysenwage, die auf 0·1 mg

[1]) Proc. Roy. Soc. **A, 80,** 298 (1908).
[2]) Compt. rend. **127,** 176 (1908).

empfindlich war. Bei den verwendeten Mengen machte ein Fehler von 0·1 mg im Gewicht des Silberchlorids einen Unterschied von nicht weniger als einer halben Einheit im Atomgewicht aus. Die benutzten Atomgewichte, nämlich $Cl = 35{\cdot}45$ und $Ag = 107{\cdot}93$, müssen überdies jetzt in 35·46 und 107·88 umkorrigiert werden, daher sind die Resultate der Thorpeschen Bestimmungen:

I 226·7, II 225·6, III 227·6.

Die ersten beiden Ergebnisse waren Bestimmungen mit derselben Probe, welche zu dem Zweck wiedergewonnen wurde; die letzte Bestimmung wurde nach Mischung einer andern Portion von 24 mg mit den ersten 64 ausgeführt; das Gemisch wurde wiederholt umkristallisiert, und die endgültigen Resultate lieferten ein höheres Atomgewicht. Dass die verwendete Methode nicht besonders vorteilhaft war, zeigt sich an dem Unterschied zwischen den Bestimmungen I und II, die, soweit die Wägungen in Frage kommen, nicht mehr als um 0·5 Einheiten voneinander hätten abweichen dürfen; dass die Endgültigkeit nicht erreicht war, wird, glauben wir, deutlich durch Bestimmung III angezeigt, worin, nach wiederholten Umkristallisierungen, das Atomgewicht um eine oder um zwei Einheiten erhöht worden ist.

Es wird auch von Thorpe angegeben, dass das Bromid Brom verliert und schliesslich im Wasser unlöslich wird, und dass Radiumchlorid, nachdem es in Berührung mit Glas gestanden hat, eine schwach getrübte Lösung gibt, dass in der Tat alle Gefässe von ihm angegriffen werden, wobei sich offenbar unlösliche Silikate bilden. „Eine ähnliche Beobachtung ist von Frau Curie gemacht worden."

Eine neue Reihe von Bestimmungen ist von O. Hönigschmid[1]) ausgeführt worden, in denen Mengen von etwas mehr als 1 g benutzt wurden. Die Reinigungsmethode war wieder die von Frau Curie und von Thorpe verwendete, nämlich wiederholte Kristallisation der Chloride aus Salzsäure und Fällung der wässerigen Lösung des Salzes mit Alkohol. Das Äquivalent war nach 50 solchen Umkristallisierungen und 13 Fällungen mit Alkohol nicht geändert, und dieses Material wurde als rein betrachtet und zu den schliesslichen Bestimmungen benutzt. Die Methode war ebenfalls die gleiche wie die beschriebene, aber in zwei Fällen wurde das Silberchlorid reduziert und das Gewicht des Silbers ermittelt. Das mittlere Resultat, $Cl = 35{\cdot}46$ und $Ag = 107{\cdot}88$ angenommen, war 225·95; die Extreme von sieben Bestimmungen waren 225·92 und 225·97.

[1]) Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, 1911; Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften in Wien, November 1911.

Die Hönigschmidsche Arbeit ist zweifellos sehr gut ausgeführt; der einzige Zweifel besteht darin, ob sein Material vollkommen rein war. Es ist von Guye gezeigt worden, dass es unmöglich ist, Kaliumchlorat von Kaliumchlorid zu trennen, so häufig auch das Chlorat umkristallisiert wird, wegen des Bestehens einer festen Lösung. Es wird im folgenden ersichtlich werden, dass die von Hönigschmid erhaltene Zahl als ein Minimalergebnis betrachtet werden muss.

Während diese Untersuchungen das angenäherte Atomgewicht des Radiums anzeigen, kann nicht gesagt werden, dass die Resultate als endgültig angenommen werden müssen, denn sie werden mehrern der am Anfang dieser Abhandlung angegebenen Bedingungen nicht gerecht. Es besteht die Möglichkeit der Verunreinigung der Lösungen durch die benutzten Reagenzien. Überführung war bei allen Versuchen erforderlich; sowohl Frau Curie wie Sir Edward Thorpe hatten Schwierigkeiten mit unlöslichen Niederschlägen, und die Genauigkeit der Wägung war im ersten Falle nur 1 in 8000 und im letztern nur 1 in 700. Diese Nachteile fanden sich nicht bei der von uns benutzten Methode, nämlich der Umwandlung des Radiumchlorids in Radiumbromid durch Erhitzen des erstern in einem Strom von Bromwasserstoff und umgekehrt. Es war keine Überführung notwendig, und es wurden nur gasförmige Reagenzien verwendet.

Durch das Entgegenkommen der Radium-Corporation standen uns 330 mg von wasserfreiem Radium-Baryumbromid, die ungefähr 70% Radiumbromid enthielten, zur Verfügung. Dieses Material war, nach der Extraktion aus der Pechblende, als Sulfat gefällt worden, wodurch alle Schwermetalle, mit Ausnahme von Blei, Baryum und Radium entfernt wurden. Die Salze wurden uns nach ihrer Umwandlung in die Bromide geliefert. Die erhaltenen Bromide wurden im Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, der einen geringen schwarzen Niederschlag gab. Von diesem wurde durch Absetzenlassen und Abpipettieren der klaren Flüssigkeit, Zugeben von destilliertem Wasser, Wiederabsetzen usw., getrennt, bis der Niederschlag gründlich gewaschen worden war. Dann wurde Schwefelsäure zur Lösung gesetzt, so dass die Fällung von Baryum und Radium erfolgte. Diese Fällung wurde durch Dekantieren gründlich gewaschen, auf welche Weise Spuren von Alkalien, wenn solche vorhanden waren, entfernt wurden. Alle diese Operationen erfolgten in Quarzgefässen. Die ausgewaschenen und getrockneten Sulfate wurden danach in einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoffdampf und gasförmigem Chlorwasserstoff auf Rotglut erhitzt. Sie werden auf diese Weise in Chloride umgewandelt. Eine

Spur Eisen wurde augenscheinlich in diesem Stadium entfernt, und der Niederschlag nahm eine glänzend weisse Farbe an. Das Chloridgemisch löste sich vollständig im Wasser, wodurch die Abwesenheit von Kieselsäure und auch von Thorium, das sich unter diesen Umständen als Chlorid verflüchtigt, angezeigt wird. Die Cornish-Pechblende enthält indessen nur wenige Gramme von Thorium pro Tonne Uran, und die maximale Menge von Mesothorium und Radiothorium wird daher verschwindend klein sein.

Diese Chloride wurden hierauf durch mehrstündiges Erhitzen auf Rotglut in einem Strom von Bromwasserstoff in Bromide umgewandelt, und die Bestimmunng der genauen Menge geschah auf folgende Weise durch Umwandeln in Chlorid und wieder zurück in Bromid.

Das Material wurde ohne Verluste in ein leichtes Quarzschälchen, das in Form- und Fassungsvermögen einem Nr. 00-Porzellantiegel ähnelte und auf einer Oertlingschen Analysenwage 1086·18 mg wog, übergeführt. Eine Verschiebung des Milligrammreiters auf dem Wagebalken um $^1/_{50}$ seiner Länge, entsprechend $^1/_{50}$ eines Milligramms, ergab auf der Zeigerskala einen Unterschied von einem Teilstrich. Grössere Genauigkeit hätte erreicht werden können, wurde aber nicht angestrebt. Die Gewichte waren Oertlings: „assay silver weights".

Es ist wiederholt bewiesen worden, dass das Gewicht eines solchen Quarzschälchens absolut konstant bleibt, selbst nachdem letzteres einige Stunden lang in einem Strom von trockenem, gasförmigem Chlorwasserstoff, der mit dem Dampf von Tetrachlorkohlenstoff beladen war, auf Rotglut erhitzt wurde. Ein solches Gasgemisch wird leicht durch Verwendung eines Kippschen Apparats, der Stücke von festem Ammoniumchlorid und konzentrierte Schwefelsäure enthält, hergestellt. Das Gas perlte, nachdem es über eine Säule von Phosphorsäureanhydrid gestrichen war, durch ein U-Rohr mit Tetrachlorkohlenstoff.

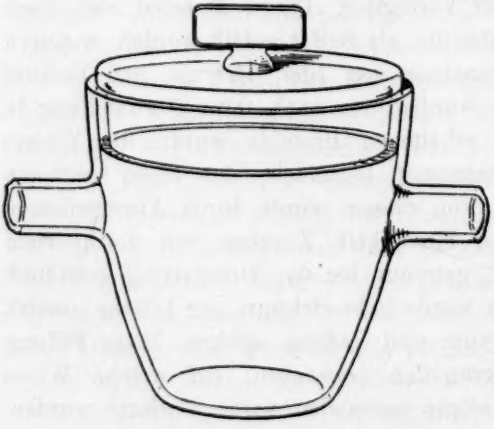


Fig. 1.

Von hier trat es in einen Quarztiegel von besonderer Form ein, der am besten durch eine sich von selbst erklärende Figur illustriert wird

(Fig. 1). Der Stopfen ist eingeschliffen und kann entfernt werden, um das Quarzschälchen einzuführen oder herauszunehmen. Der Quarzapparat rührt von dem Silica-Syndicate in Hatton Garden her.

Das Erhitzen in diesem Gasgemisch beseitigt alle flüchtigen Chloride. Es wandelt auch die Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden in Chloride um und ist bei weitem die leichteste Art, diese Umwandlung quantitativ auszuführen. Ein sehr gutes Äquivalent ergab sich auf diese Weise für Baryum durch Überführen einer gewogenen Menge des Sulfats in Chlorid. Das dabei entstandene Chlorid löst sich ohne eine Spur eines Rückstands. Das Radiumbromid wurde so in Chlorid umgewandelt. Es wurde dann in Bromid zurückverwandelt, dadurch dass an Stelle des Chlorwasserstoffs plus Tetrachlorkohlenstoff gasförmiger Bromwasserstoff trat, dessen Herstellung erfolgte, indem man Wasserstoff durch Brom gehen, die gemischten Gase durch eine rotglühende mit Asbest beschickte Quarzröhre hindurchstreichen und dann über eine Säule von Phosphorpentoxyd wandern liess. Der Bromwasserstoff trat dann in den Quarztiegel ein; er verwandelte das Chlorid in Bromid. Diese Operation erfordert ungefähr drei Stunden.

Wenn sich der Tiegel abkühlt, beginnt das Gemisch von Bromiden in einer schönen, himmelblauen Phosphoreszenz zu erstrahlen, die mit fortschreitender Abkühlung an Intensität gewinnt. Die Chloride zeigen eine dunklere blaue Farbe und werden rasch schwarz. Das Quarzschälchen wurde, während es noch ziemlich heiss war, mit Platinzangen herausgenommen und in eine mit Kaliumhydroxydstücken versehene und als Exsikkator hergerichtete Wägeflasche gesetzt. Nach einstündigem Stehen wurde sie auf der Analysenwage gewogen. Es ist viel über die hygroskopische Natur und die leichte Umwandlung des Bromids in unlösliche Stoffe gesagt worden, und es ist einige Wahrheit in den Bemerkungen. Aber in Wirklichkeit ist es nicht sehr hygroskopisch. Es ist leicht, das Schälchen auf die Schale der Wage überzuführen, und die Feuchtigkeit lässt sich durch Bedecken der Schale mit einem Glimmerblättchen während der Wägung praktisch ausschliessen. Es kann angenommen werden, dass das Gewicht der gesamten Feuchtigkeit, die in der in der Schale eingeschlossenen Luft enthalten ist, fast, wenn nicht ganz, vernachlässigt werden darf; und selbst wenn die Feuchtigkeit während der Wägung durch das wasserfreie Bromid angezogen werden sollte, so liegt kein Grund vor, weshalb sie von dem Gehäuse der Wage aus eintreten sollte. Wir haben in der Tat gefunden, dass unter diesen Umständen das Gewicht über eine Stunde lang konstant bleibt.

Waren diese gemischten Bromide von Baryum und Radium ge-

wogen, so wurden sie durch Erhitzen in einem auf schon beschriebene Weise hergestellten trockenen Chlorwasserstoffstrom in Chloride verwandelt. Diese Umwandlung geht rascher vor sich als die Umwandlung von Chlorid in Bromid. Die Schale und ihr Inhalt wurden dann gewogen. Nach einer zweiten Überführung des Chlorids in das Bromid wurde das Gewicht abermals bestimmt. Die tatsächlichen Gewichte waren die folgenden:

Gewicht der Schale mit Glimmerdeckel	1086·18 mg
Gewicht des Bromidgemisches 1416·82 — 1086·18 =	330·64 mg
Gewicht des Chloridgemisches 1332·14 — 1086·18 =	245·96 mg
Gewicht des Bromidgemisches 1416·82 — 1086·18 =	330·64 mg.

Wenn x = Gewicht des $RaBr_2$, und $y - x$ dasjenige von $BaBr_2$, und $\frac{297{\cdot}32}{386{\cdot}24} = \frac{RaCl_2}{RaBr_2}$, und $\frac{208{\cdot}29}{297{\cdot}21} = \frac{BaCl_2}{BaBr_2}$ so ist, falls $y = 245{\cdot}96$

$$\left(\frac{297{\cdot}32}{386{\cdot}24}\right)x + (330{\cdot}64 - x)\left(\frac{208{\cdot}29}{297{\cdot}21}\right) = 245{\cdot}96,$$

woraus:

$x = 206{\cdot}53$ mg $RaBr_2$ und $330{\cdot}64 - 206{\cdot}53 = 124{\cdot}11$ mg $BaBr_2$.

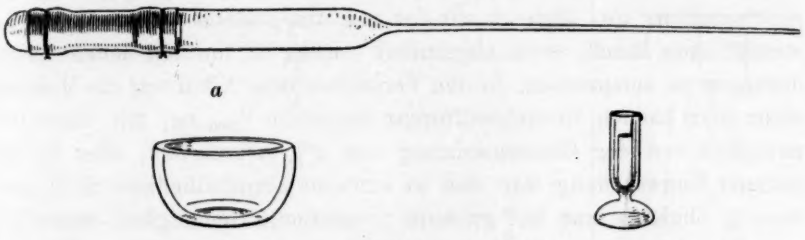
Angenommen, dass die Chloride 0·1 mg weniger als 245·96 mg gewogen hätten, würde das Gewicht des wasserfreien Bromids 205·08 anstatt 206·53 oder 1·45 mg weniger betragen haben. Bei der Wage aber kann man sich darauf verlassen, dass sie ein Fünftel dieses Unterschieds oder 0·3 mg anzeigt. Der Prozentgehalt von Radiumbromid im Gemisch beträgt 62·5. Dieser Versuch ist nur angeführt worden, um zu zeigen, wie es möglich ist, die relativen Gewichte von Radium- und Baryumbromid in einem Gemisch zu ermitteln.

Dieses Gemisch wurde in einer Quarzschale in Wasser gelöst und die Lösung über Nacht in einem Phosphorsäureanhydrid enthaltenden Gefäss verdampfen gelassen. Am Morgen hatte sich ein Schaum von Carbonat oben gebildet. Durch Zusatz eines Tropfens von Bromwasserstoffsäure, hergestellt durch Sättigung von Wasser, das dreimal aus Quarz destilliert war, mit Bromwasserstoff, löste sich das Carbonat unter Aufschäumen zu einer klaren Lösung auf.

Die Methode der Verdampfung und der Destillation bestand in folgendem: Die Schale mit der Lösung wurde in einem Quarzbehälter mit flachem Boden über ein Wasserbad gesetzt. Die Verdampfung ging vonstatten, bis sich an den Wandungen der Schale flache Kristalle zu bilden begannen. Diese wurden mittels eines Platindrahtes in die Flüssigkeit zurückgestossen und die Verdampfung fortgesetzt, bis sich eine

ziemliche Menge von Kristallen ausgeschieden hatte. Die Lösung wurde dann abkühlen gelassen und die Mutterlauge mit einer kleinen Quarzpipette von der in der Figur angegebenen Gestalt und Grösse in ein ebenfalls abgebildetes (Fig. 2) Quarzschälchen gebracht.

Die Kristalle wurden in ungefähr sechs Tropfen Wasser wieder gelöst, das, wie das ganze benutzte Wasser, zweimal aus Quarz destilliert worden war, wobei der Dampf eine kurze Strecke in einem Quarzrohre zurücklegte, das mit Quarzwolle beschickt und auf Rotglut erhitzt war. Dies verhinderte das Mitreissen von Tropfen nicht destillierten Wassers. Zur Aufbewahrung des Wassers diente eine kleine Quarzwaschflasche, die vollständig aus Quarz hergestellt war ohne Korke und Gummi, und aus der leicht ein einziger Tropfen ohne Verspritzen entnommen werden konnte. Alle diese Operationen wurden in einem gläsernen photographischen Trog ausgeführt, der mit einer Glasplatte bedeckt war, wenn es nicht notwendig war, ihn aufzudecken. Auf diese Weise war der Staub praktisch ausgeschlossen.



a *b* *c*

Fig. 2.

Die Schale mit den sechs Tropfen Wasser wurde in dem Quarzbehälter über dem Wasserbad erhitzt, bis sich die Kristalle gelöst hatten. Dann wurden zwei Tropfen Bromwasserstoffsäure hinzugefügt und die Verdampfung wie vorher fortgesetzt; die zweite Mutterlauge brachte man in Schale 2; genau die gleichen Manipulationen lieferten die Mutterlaugen 3 und 4.

In diesem Stadium wurde von den zurückbleibenden Kristallen in der Schale eine Probe entnommen, die 5 genannt werden mag. Sie wurde in ein kleines Quarzeimerchen von ungefähr 30 mg Gewicht und in einen Quarzbehälter, wie ihn Fig. 2c zeigt, gebracht und in einem Bromwasserstoffstrom eine Stunde lang in einem Quarztiegel (Fig. 1) auf Rotglut erhitzt. Dann wurde sie in einen kleinen Wägeflaschenexsikkator übergeführt und eine Stunde lang über Kaliumhydroxyd aufbewahrt. Das Eimerchen wurde danach auf die Wage gehängt und nach der Wägung das Bromid auf die beschriebene Weise

durch mehrstündiges Erhitzen in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff in Chlorid umgewandelt. Nach Abkühlen im Exsikkator und Wägen wurde es durch Erhitzen in einem Bromwasserstoffstrom, bis zu konstantem Gewicht, in Bromid zurückverwandelt. Die erste Wägung als Bromid wurde verworfen.

Die Gewichte sind die folgenden:

Gewicht der Chloride	0·42188 mg
„ „ Bromide	0·55082 „
Unterschied	0·12894 „

Das nach der Gleichung

$$0{\cdot}12894\,x = (159{\cdot}84\,.\,0{\cdot}42188) - (70{\cdot}92\,.\,0{\cdot}55082)$$

wo 159·84 und 70·92, bzw. Br_2 und Cl_2 sind, berechnete Atomgewicht, beträgt 220. Der Prozentgehalt an Radiumbromid im Bromidgemisch ist so, unter der Annahme, dass das Atomgewicht von Radium 226·4 beträgt, von 62·5 auf 94·4% erhöht worden.

Es wird zweckmässig sein, hier eine kurze Beschreibung der Wage einzuschalten, die, obgleich sie der von uns[1]) schon beschriebenen im wesentlichen ähnelt, etwas abgeändert worden ist, um den neuen Anforderungen zu entsprechen. In den Versuchen über Niton war die Messung einer sehr kleinen Gewichtsdifferenz (ungefähr $^1/_{1000}$ mg) mit einer Genauigkeit von der Grössenordnung von 2% erforderlich, aber in der jetzigen Untersuchung war eine so extreme Empfindlichkeit nicht notwendig, obgleich eine viel grössere prozentuelle Genauigkeit wesentlich war. Der Apparat wurde demgemäss abgeändert, so dass er eine viel grössere Last trug, und der Balken wurde von sehr starrer Gestalt gemacht. Die Anordnung ist in Fig. 3 angegeben.

A ist eine zentrale zusammengesetzte Schneide, die aus zwei kleinen Quarzprismen besteht, welche auf einer Platte *B* von poliertem Quarz ruhen. Die Arme trugen zwei Quarzfäden bei *DD'*, so angeschmolzen, dass die Befestigungspunkte soweit wie möglich in derselben Ebene waren wie die Schneide *A*. Die Fäden endeten in Haken, die ein kleines Quarzgestell stützten, an welchem das zu wägende Gefäss, die Gewichte und die Gegengewichtskugel aufgehängt waren. Das luftdichte Gehäuse und die Befestigungen waren in jeder Beziehung ähnlich den von Steele und Grand beschriebenen und erfordern keine besondere Erwähnung. Frühere Erfahrungen mit der empfindlichern Wage zeigten die Wichtigkeit der Wägung bei niedrigem Druck, um Luftströmungen

[1]) Proc. Roy. Soc. **A 84**, 538 (1911); siehe auch Steele und Grant ebenda. **A 82**, 580 (1909).

infolge von Temperaturänderungen, wenn das Gehäuse plötzlich gefüllt oder evakuiert wird, zu verhüten. Diese Beschränkung im Druckbereich setzte dem Gewicht, das bequem durch die Gegengewichtskugel zur Wirkung gebracht werden konnte, eine Grenze und machte die Verwendung eines Gewichtssatzes für Wägungen von hoher prozentueller Genauigkeit notwendig. Die Wage wurde daher so konstruiert, dass ihre konstante Last aus a) der Gegengewichtskugel, b) der Schale oder dem

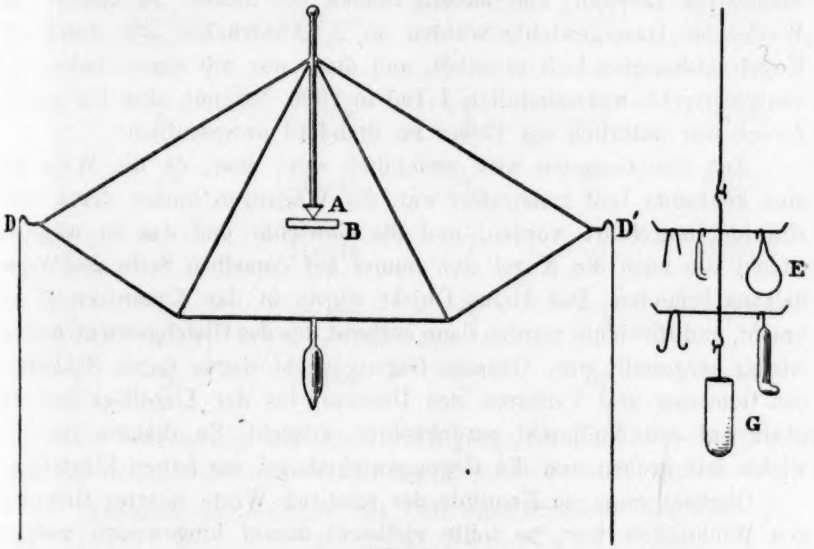


Fig. 3.

Eimerchen, c) den Gewichten aus Quarzstab oder aus offenem Quarzrohr in Gestalt von Haken, alles zusammen ein Gewicht von ungefähr 24 mg, bestand; diesen (a, b, und c) wurde durch ein einziges Gegengewicht aus Quarz, das vom andern Arm der Wage aus aufgehängt war, das Gleichgewicht gehalten. Die Kugel hatte ein Fassungsvermögen von 158·04 cmm, und bei 15° und 760 mm Druck verdrängte sie 0·1937 mg Luft. Daher ist eine Druckänderung von 1 mm bei dieser Temperatur einer Gewichtsänderung von 0·000 255 mg äquivalent.

Die Gewichte bewegen sich von 20 mg bis herunter auf 0·1 mg und wurden auf einer feinen Analysenwage innerhalb $^1/_{100}$ mg hergestellt, eine Operation, die wegen der Flüchtigkeit des Quarzes bei seinem Schmelzpunkt ziemlich leicht ist. Die Stücke wurden in verschiedenen Gestalten angefertigt, so dass sie sich unschwer voneinander unterscheiden liessen. Zur Herstellung der kleinern Gewichte fand feines, an einem Ende offenes Quarzkapillarrohr Verwendung. Der genaue

Vergleich der Gewichte untereinander erfolgte in der Mikrowage selbst mit Hilfe der Gegengewichtskugel *E*. Eines der 0·1 mg-Stücke wurde zuerst gegen die Kugel gewogen. Dies erforderte eine Druckänderung von ungefähr 400 mm, und es wurde darauf geachtet, Fehler infolge von Temperaturänderungen und daraus entstehenden Luftströmungen zu eliminieren. Nachdem das wahre Gewicht des 0·1 mg-Gewichts bekannt war, war es leicht, die beiden andern 0·1 mg-Gewichte und dann durch sukzessives Ersetzen, alle andern Stücke des Satzes, zu eichen. Die Werte der Quarzgewichte wurden so in Ausdrücken der durch die Kugel verdrängten Luft ermittelt, und diese war mit einem hohen Genauigkeitsgrad, wahrscheinlich 1 Teil in 2000, bekannt, aber für unsern Zweck war natürlich ein Fehler im Standard unwesentlich.

Aus dem Gesagten wird ersichtlich sein, dass, da die Wage für eine konstante Last konstruiert war, die Wägungen immer durch Substitution ausgeführt wurden, und die Gewichte und das zu wägende Objekt wie auch die Kugel sich immer auf derselben Seite des Wagebalkens befanden. Das kleine Objekt wurde in das Eimerchen *G* gebracht, und Gewichte wurden dann entfernt, bis das Gleichgewicht nahezu wieder hergestellt war. Genaues Gegengewicht wurde durch Schliessen des Gehäuses und Variieren des Druckes, bis der Lichtfleck auf der Skala auf den Nullpunkt zurückkehrte, erreicht. So dienten die Gewichte zur groben und die Gegengewichtskugel zur feinen Einstellung.

Obgleich nur die Kenntnis der relativen Werte unserer Gewichte von Wichtigkeit war, so sollte vielleicht darauf hingewiesen werden, dass das aus der Luftverdrängung der Kugel berechnete Standardgewicht praktisch das gleiche ist, ob die Kugel evakuiert ist oder Luft enthält. Einer evakuierten Kugel, im Vakuum aufgewogen, wird durch ihr eigenes Gewicht von Quarz am entgegengesetzten Ende des Balkens das Gleichgewicht gehalten. In Luft erleiden der Quarz der Kugel und der dieselbe aufwiegende Quarz den gleichen Auftrieb, und das den Balken drehende Gewicht ist das Gewicht der Luft, deren Volumen gleich dem innern Volumen der Kugel ist. Wenn die Kugel Luft enthält und im Vakuum aufgewogen wird, hält der Quarz am entgegengesetzten Ende des Balkens dem Quarz der Kugel und der in ihr enthaltenen Luft das Gleichgewicht. Dieses Mehr an Quarz ist indessen von so geringem Volumen, dass das Gewicht der von ihm verdrängten Luft vernachlässigt werden kann, und folglich wird der Auftrieb der Kugel gegenüber demjenigen, der eingetreten wäre, falls die Kugel evakuiert gewesen wäre, kaum vermindert.

Vor der Benutzung der Wage wurde eine erhebliche Zeit auf ihre

Prüfung verwandt. Der Nullpunkt erwies sich als vollkommen konstant. Ohne Gegengewichtskugel war für grosse Druckänderungen im Gehäuse keine Veränderung des Nullpunkts bemerkbar. Die Empfindlichkeit war derart, dass eine Ablenkung des Nullpunkts um einen Skalenteil 0·000014 mg entsprach. Die Gewichte wurden dreimal kalibriert, und die angefügte Tabelle zeigt ihren Wert und die Methode ihrer Eintragung in unser Notizheft.

Gewicht	Runder Wert mg	Richtiger Wert mg	Gewicht	Runder Wert mg	Richtiger Wert mg
	2	2·01955		0·2	0·20535
	1	1·01645		0·2	0·19034
	1	1·00776		0·1	0·13576
	0·5	0·50082		0·1	0·10737
	0·5	0·49243		0·1	0·11004

Zur Berechnung der Luftverdrängung der Kugel bedienten wir uns der von Steele und Grant angegebenen Formel, nämlich:

$$\text{Änderung im Gewicht der Luft verdrängenden Kugel} = \frac{V\sigma_0 T_0}{P_0}\left(\frac{P_1}{T_1}-\frac{P_2}{T_2}\right);$$

darin bedeutet V das Volumen der Kugel, σ_0 die Dichte der Luft bei Normaltemperatur und -druck T_0 und P_0; P_1 und T_1 sind der Druck und die Temperatur der Luft im Gehäuse, wenn der Balken nicht belastet, und P_2 und T_2, wenn er belastet ist. Der Ausdruck $\frac{V\sigma_0 T_0}{P_0}$ ist eine Konstante für die Kugel und hatte in unsern Versuchen den Wert 0·073 40.

Beim Vergleich der Gewichte von Stoffen von anderer Dichte als derjenigen des Quarzes muss für die Änderung des Auftriebs der Substanz selbst, wenn Temperatur und Druck sich ändern, eine Korrektion angebracht werden. Wenn die Substanz dichter ist als Quarz, was bei unsern Versuchen der Fall war, ist die Änderung der Luftverdrängung mit Druck und Temperatur vom entgegengesetzten Vorzeichen wie diejenige der Gegengewichtskugel. Bei Kenntnis der Dichte der gewogenen Substanz kann die Korrektion leicht berechnet werden. Ist x die schein-

bare Gewichtsänderung pro Milligramm pro Atmosphäre, welche die Substanz erleidet, wenn die Luft im Wagekasten sich auf 0° befindet, so ist x gleich der Differenz zwischen der Auftriebsänderung von 1 mg Quarz und der Substanz pro Atmosphäre bei 0°. Wenn Δ_Q = Dichte des Quarzes und Δ_S = Dichte der Substanz und σ_0 = Dichte der Luft bei 0° und 760 mm, so ist $\left(\frac{1}{\Delta_Q} - \frac{1}{\Delta_S}\right)\sigma_0 = x$, woraus x berechenbar ist. Wenn die Dichte der Substanz unbekannt ist, kann der Wert von x experimentell bestimmt werden, und da Δ_Q und σ_0 bekannt sind, lässt sich Δ_S berechnen. Um x zu bestimmen, wird die Gegengewichtskugel von der Wage entfernt und durch ein Gegengewicht ersetzt. Nachdem ein bekanntes Gewicht der Substanz in die Wagschale gebracht worden ist, wird der Balken durch Zugabe von Gewichten und kleinen Bruchstücken von Quarzfaden genau in die Gleichgewichtslage gebracht. Die Änderung des Nullpunkts für eine bekannte Druckänderung wird dann bestimmt und die Temperatur gemessen. Die Substanz wird darauf entfernt, die Gegengewichtskugel wieder angebracht, es werden Gewichte zugefügt, bis die Gleichgewichtslage wieder hergestellt ist, und hierauf wird die Druckänderung gemessen, die erforderlich ist, dieselbe Nullpunktsverschiebung über denselben Teil der Skala hervorzubringen. Um die Grösse der Vakuumkorrektion einer Substanz von unbekannter Dichte zu bestimmen, ist es daher nur notwendig, x pro Milligramm pro Atmosphäre bei der mittlern Temperatur der Wägungen zu bestimmen, und da in den meisten Fällen x klein ist, hat ein kleiner Fehler in seinem Wert keinen bedeutenden Einfluss auf die Resultate.

Um darzutun, wie x gemessen worden ist, und wie man nach dieser Methode zu einem angenäherten Wert für die Dichte einer Substanz gelangen kann, geben wir die Resultate von zwei Versuchen, dem einen mit sehr reinem wasserfreien Radiumchlorid und dem andern mit dem wasserfreien Bromid.

Radiumchlorid. 1·818 mg des anhydrischen Salzes in das Eimerchen gebracht gaben eine Ablenkung des Nullpunkts entsprechend 39·4 Teilstrichen, wenn man den Druck bei einer Temperatur von 16·85° um 760 mm änderte. Der Mittelwert eines Skalenteils in diesem Teil der Skala ergab sich zu 0·00001414 mg. Daher ist die Änderung des Auftriebs pro Atmosphäre $39{\cdot}4 \,.\, 0{\cdot}00001414 = 0{\cdot}000557$ mg bei 16·85°; und bei 0° $\frac{0{\cdot}000557 \,.\, 289{\cdot}85}{273} = 0{\cdot}000591$ mg. Die Dichte des Quarzes, aus dem der Wagebalken bestand, ergab sich zu 2·197. Die Dichte der Luft bei 0° und 760 mm ist 0·001293. Daher

$$\left(\frac{1{\cdot}818}{2{\cdot}197} - \frac{1{\cdot}818}{\Delta_S}\right) 0{\cdot}001293 = 0{\cdot}000591 \text{ mg}$$

und $\Delta_S = 4{\cdot}91$. Die Vakuumkorrektion pro Atmosphäre pro Milligramm Radiumchlorid beträgt demnach bei 16·85° $\frac{0{\cdot}000557}{1{\cdot}818} = 0{\cdot}000306$ mg.

Durch ähnliche Messungen wurde die Dichte wasserfreien Radiumbromids zu 5·78 ermittelt, und die Vakuumkorrektion pro Milligramm pro Atmosphäre bei 18° beträgt 0·000342 mg. Diese Werte für die Dichten dürfen natürlich nur als Annäherungen aufgefasst werden.

Kehren wir nun zu den Fraktionierungen zurück. Die fünf Fraktionen wurden hiernach auf die folgende Weise behandelt: Der Inhalt von 2 wurde bis zum Eintreten der Kristallisation eingedampft, die Flüssigkeit mittels der Quarzpipette nach 1 gebracht und zu der bereits dort befindlichen Flüssigkeit gefügt. Auf ähnliche Weise erfolgte die Eindampfung und Kristallisation von 3; die Flüssigkeit davon brachte man nach 2. Der Inhalt von 4 wurde auf ähnliche Weise behandelt und die Flüssigkeit nach 3 gebracht. Die Kristalle in 4 wurden dann in Wasser gelöst, und die Lösung nach 5 übergeführt; 4 wurde hierauf dreimal gewaschen, jedesmal mit einem Tropfen Wasser, und die Waschflüssigkeiten wurden ebenfalls nach 5 gebracht. Schale 4 war jetzt leer. Sie erhielt nun die Stellung 1; 1 wurde jetzt 2, 2 wurde jetzt 3, und 3 wurde 4. Die Flüssigkeit in 2 wurde bis zur Kristallisation eingeengt und abgekühlt. Die Flüssigkeit gab man in das leere 1. Derselbe Prozess wurde mit 3, 4 und 5 vorgenommen, wobei man deren Mutterlaugen nach 2, 3 und 4 brachte. Dies stellte eine „Runde" dar.

Nach zwei solchen „Runden" wurde eine Probe zur Bestimmung des Äquivalents genommen. Gewicht der Chloride = 1·5830 mg, dasjenige der Bromide 2·0537 mg, Atomgewicht = 228·2. In diesem Stadium entstand der Verdacht, dass zwischen dem Bromwasserstoff und dem Phosphorsäureanhydrid, über das ersterer strich, bevor er in den Quarztiegel eintrat, eine möglicherweise zur Bildung einer flüchtigen Phosphorverbindung führende Reaktion eingetreten sein musste, denn es zeigte sich, dass sich auf dem Deckel des Quarztiegels weissliche Flecken gebildet hatten. Nach dem Weglösen dieser Ablagerung vom Deckel mittels Salpetersäure entstand ein deutlicher gelber Niederschlag mit Ammoniummolybdat. Wir haben deshalb den Apparat zur Herstellung des Bromwasserstoffs abgeändert, so dass der Wasserstoff mit Pentoxyd getrocknet wurde, bevor er durch die Bromflasche perlte, und das Gasgemisch in den Quarztiegel, der das Radiumbromid enthielt, eintrat, nachdem es über rotglühenden Asbest geströmt war. Auf

diese Weise war jede Gefahr der Verunreinigung des Bromids mit Phosphor beseitigt. Eine Verunreinigung mit Phosphat würde bestrebt sein, das Äquivalent des Radiums zu erhöhen, und könnte die erhaltene hohe Zahl erklären.

Das Umkristallisieren wurde fortgesetzt, bis acht „Runden" durchgeführt worden waren, worauf wir eine Probe entnahmen (1). Der Inhalt von Schale 5 wurde hierauf in Wasser, dem ein Tropfen Bromwasserstoff zugesetzt worden war, gelöst und zum Kristallisationspunkt eingedampft. Es wurde so eingerichtet, dass nur ein paar Tropfen Mutterlauge bei den Kristallen verblieben. Dieser Prozess wurde wiederholt, und eine Probe dieser Kristalle entnommen (Nr. 2). Wiederum wurden die Kristalle wie vorher aufgelöst und eine neue Ausbeute erhalten. Dies wurde wiederholt, und eine Probe dieser Kristallisation (Nr. 3) wurde zurückbehalten. Ein ähnliches Verfahren, dreimal wiederholt, lieferte Probe 4, und eine weitere Kristallisation ergab Probe 5. Noch eine Kristallisation gab Probe 6 und eine fernere Probe 7.

Proben 1 und 2 wurden zurückbehalten. Proben 3 und 4 gaben die folgenden Zahlen:

	Gewicht des Bromids mg	Gewicht des Chlorids mg	Gewichtsverlust mg	Atomgewicht
Probe 3	1·50117	1·15474	0·34640	225·48
„ 4	0·36910	0·28400	0·08510	225·90
„ 5	wurde durch einen Unfall verschüttet, so dass keine Daten vorliegen			
„ 6	2·85262	2·19586	0·65676	226·40

Diese Probe wurde in eine Quarzschale gebracht und das Wägerohr ausgewaschen und von neuem gewogen, um festzustellen, dass sein Gewicht keine Veränderung erfahren hat.

Die Probe wurde dann zurückgebracht, mit einigen Verlusten, da sich einige Bromidstückchen nicht wieder von der Schale entfernen liessen. Das Verhältnis wurde wieder bestimmt.

	Gewicht des Bromids mg	Gewicht des Chlorids mg	Gewichtsverlust mg	Atomgewicht
Probe 6 wiederholt	2·76084	2·12492	0·63592	226·25

Nach einer zweiten Überführung waren die Zahlen:

Probe 6 wiederholt	2·61099	2·00988	0·60110	226·35

Nach einer dritten Überführung:

Probe 6 wiederholt	2·43281	1·87275	0·56006	226·35

Diese Probe, nahmen wir an, konnte mit Staub verunreinigt worden sein, da sie einen kieseligen Rückstand nach dem Glühen hinterliess. Jede unveränderliche Substanz würde das Atomgewicht erhöht haben. Die Gegenwart jeder andern Verunreinigung, die in Chlor- oder Bromwasserstoff nicht flüchtig ist, aber durch ihre Einwirkung in Chlorid, bzw. Bromid verwandelt wird, ausgenommen Thorium und Uranium, würde das Atomgewicht erniedrigt haben. Die Probe wurde in zwei Tropfen des reinsten „Quarzwassers" gelöst, und alle möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen liess man in einem Quarzröhrchen absetzen. Es braucht kaum gesagt zu werden, dass kein Sediment sichtbar war. Die klare Flüssigkeit wurde mit einer Quarzpipette entfernt, in ein Wägeröhrchen übergeführt und mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt. Radiumbromid schied sich in Kristallen aus, und die Mutterlauge wurde mit einer Quarzpipette entfernt. Die Kristalle wurden dann getrocknet und in Bromwasserstoff erhitzt, bis das Gewicht konstant war. Sie wurden hierauf in Chlorid umgewandelt und wieder gewogen.

	Gewicht des Bromids mg	Gewicht des Chlorids mg	Gewichtsverlust mg	Atomgewicht
Probe 7	2·36062	1·81711	0·54351	226·45

Die Proben 1, 2 und 3 wurden dann vereinigt, so dass sich eine Kontrolle der frühern Werte ergab. Man wird sich erinnern, dass Probe 1 aufgehoben worden war.

	Gewicht des Bromids mg	Gewicht des Chlorids mg	Gewichtsverlust mg	Atomgewicht
Proben 1, 2 und 3	2·91458	2·21444	0·67302	225·20

Die Probe wurde dann aus dem Bromid in Chlorid verwandelt.

	Gewicht des Bromids mg	Gewicht des Chlorids mg	Gewichtsverlust mg	Atomgewicht
	2·24113	2·91415	0·67302	225·17

Da der Wert für die Proben 1, 2 und 3 zusammen und der Wert für 3 bekannt ist, wurde der Wert für die Proben 1 und 2 zusammen berechnet. Die Tatsachen können jetzt so ausgedrückt werden:

Proben	1 und 2	gaben	das	Atomgewicht	durch	Berechnung	224·56
„	1, 2 und 3	„	„	„	„	„	225·19
Probe	3	gab	„	„	„	„	225·48
„	4	„	„	„	„	„	225·90
„	6	„	„	„	(Mittel von 4)		226·34
„	7	„	„	„			226·45

Das Fraktionieren und das Verwerfen von 0·07 mg Bromid zwischen

6 und 7 hat die Zahl nicht wesentlich geändert. Es erscheint daher angebracht, das Mittel aus den Proben 6 und 7 als das endgültige anzunehmen; dieses wird dann **226·36.**

Diese Zahl bestätigt Frau Curies Ergebnisse und widerspricht den Hönigschmidschen. Das besondere Interesse an diesen Bestimmungen des Atomgewichts ist, wie von einem der Autoren in seiner Presidential Address an die British Association hervorgehoben wurde, dass sie zum ersten Male eine Grundlage für eine Annäherung an die schwierige Frage nach den Ahnen und der Nachkommenschaft der Elemente bietet.

Nehmen wir zunächst an, dass das Radium der Urenkel des Urans ist; zweitens, dass der einzige Begleiter der Desintegration dieser Elemente Helium ist; drittens, dass jedes Uranatom während seines Übergangs in Uran-X zwei α-Teilchen, d. h. zwei Heliumatome abgibt, und schliesslich, dass das Atomgewicht von Helium 3·994 beträgt (Watson). Es folgt dann, dass der Unterschied im Atomgewicht zwischen Uran und Radium $3{\cdot}994 \cdot 3 = 11{\cdot}98$ sein sollte. Diese Bedingung involviert auch die Annahme, dass keine beträchtliche Anzahl oder vielmehr kein beträchtliches Gewicht von β-Teilchen entweicht. Wird das Atomgewicht des Urans zu 238·5 angenommen, und subtrahiert man 11·98, so folgt die Zahl 226·52 für das Atomgewicht des Radiums. Nimmt man anderseits an, dass Richards und Merigold[1]) die einzigen vertrauenerweckenden Reihen von Atomgewichtsbestimmungen des Urans angegeben haben, so ist das Mittel aus ihren beiden Reihen 238·41. Von der Zimmermannschen Arbeit, die ein Atomgewicht von 239·62 gibt[2]), kann abgesehen werden, ebenso von derjenigen von Aloy, die von F. W. Clarke ungünstig beurteilt worden ist. Wenn wir nun 11·98 von 238·41 subtrahieren, so erscheint 226·43 als das berechnete Atomgewicht des Radiums, was unserer Zahl 226·36 gut entspricht.

Von der Radiumreihe wird angenommen, dass sie im Blei endigt, nach Ausgabe von fünf α-Teilchen, und das Atomgewicht des Bleis wird in der offiziellen Atomgewichtstabelle zu 207·1 angegeben. Aber wir sollten $226{\cdot}4 - 19{\cdot}92 = 206{\cdot}48$ als Atomgewicht von Blei erwarten. Das Clarksche allgemeine Mittel ist 206·97, und nimmt man die im Richardsschen Laboratorium ausgeführten Bestimmungen von Baxter und Wilson[3]), so ist die Zahl 207·08. Der Unterschied beträgt nicht weniger als 0·6 Einheiten. Dies ist nach den oben gemachten Annahmen unerklärlich. Daher muss eine der folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden.

[1]) Proc. Amer. Acad. **37**, 365 (1902).
[2]) Lieb. Ann. **232**, 299 (1886).
[3]) Proc. Amer. Acad. **43**, 365 (1907).

a) Das Blei ist nicht das endgültige Zerfallsprodukt des Radiums. Aber es gibt kein bekanntes Element vom Atomgewicht 206·5 und keinen Platz dafür im periodischen System.

b) Dass die Atomgewichte von Radium und Uran ungefähr 0·5 Einheiten zu niedrig sind. Das ist nicht unmöglich, wenn man zugibt, dass der von uns gefundene Wert 226·4 nur ein Minimum darstellt.

c) Dass während der Umwandlung von Radium in Blei eine Anzahl von β-Teilchen entweichen, die ausreichen, um den vorher erwähnten Unterschied von 0·6 Einheiten zu rechtfertigen.

d) Dass Helium nicht das einzige gasförmige Zerfallsprodukt ist; eine solche Möglichkeit würde, wenn sie wahr wäre, die Rechnung natürlich nutzlos machen.

Im jetzigen Stande unseres Wissens erscheinen Neubestimmungen der Atomgewichte von Uran und Blei, besonders von ersterm, dringend notwendig. Soweit aber unsere jetzige Kenntnis geht, dürfen wir annehmen, dass das Atomgewicht des Bleis wahrscheinlich ziemlich genau bekannt ist, und es kann als nicht weit von 207 liegend angenommen werden. Addieren wir hierzu 20, so haben wir 227, eine wesentlich höhere Zahl als die von uns für das Radium gefundene. Aber es darf nicht vergessen werden, dass unsere Zahl als ein Minimalwert betrachtet werden muss, weil alle wahrscheinlichen Verunreinigungen das Atomgewicht erniedrigen würden.

Anhang. Es erscheint uns ratsam, einige Einzelheiten hinsichtlich der Vorsichtsmassregeln bei derartigen Arbeiten mit der Mikrowage hinzuzufügen und auch einige die Methode erläuternden Details wiederzugeben.

Die Umwandlung von Chlorid in Bromid und umgekehrt, die zur Bestimmung des Atomgewichts diente, ist im Umriss im vorangehenden Teil dieser Abhandlung beschrieben worden. Der Vorgang selbst erfordert keine besondere Erwähnung, aber im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, dass gewisse Vorsichtsmassregeln bei der Behandlung von Milligrammen oder Bruchteilen eines solchen sich als wesentlich erwiesen, die beim Arbeiten mit grössern Substanzmengen vollkommen überflüssig sind. Beim Wägen des Bromids im Quarzeimerchen musste auf das sorgfältigste darauf geachtet werden, die Feuchtigkeit auszuschliessen, obgleich bei grossen Mengen in einem Quarztiegel keine besondern Vorsichtsmassregeln notwendig waren. Ausserdem wurden bei der Überführung des Eimerchens, das Radiumbromid enthielt, von dem Erhitzungstiegel in den Exsikkator schwankende Feuchtigkeitsmengen absorbiert, und die Gewichte derselben Probe nach aufeinanderfolgenden Erhitzungen unterschieden sich oft beträchtlich. Es erwies sich als

wesentlich, den hygroskopischen Bromwasserstoff vor der Überführung durch irgend ein inertes Gas zu ersetzen, und wir versuchten zuerst Wasserstoff. Zu unserer Überraschung fanden wir, dass das Salz, wenn es in diesem Gas erhitzt wurde, allmählich an Gewicht verlor, obgleich keine Veränderung in seinem Aussehen zu beobachten war. Die Verwendung von reinem Stickstoff für diesen Zweck erwies sich als ganz zufriedenstellend, und selbst wenn die Radiumsalze darin über eine Stunde lang auf helle Rotglut erhitzt wurden, konnte keine merkliche Gewichtsveränderung entdeckt werden. Das schliesslich sowohl für das Chlorid wie für das Bromid angewendete Verfahren bestand darin, dass man den Halogenwasserstoff aus dem Erhitzungstiegel durch reinen Sticktoff verdrängte, das Salz ungefähr fünf Minuten in diesem Gas erhitzte und das Eimerchen samt Inhalt noch heiss in den Exsikkator brachte. Nach dem Abkühlen wurde die Überführung nach der Wage so rasch als möglich ausgeführt und das Gehäuse sogleich ausgepumpt. Infolge der Gegenwart von Baryumoxyd im Wagegehäuse wirkte dieses wie ein Vakuumexsikkator, und die Feuchtigkeit wurde während der Wägungen vollkommen ausgeschlossen. Obgleich gefunden worden war, dass das Gewicht eines Quarztiegels, der ein Radiumsalz enthielt, nach langdauernder Berührung mit Chlor- oder Bromwasserstoff bei heller Rotglut innerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen einer Analysenwage vollkommen konstant blieb, machten wir sorgfältige Versuche, um festzustellen, ob irgendwelche Änderung eintrat, wenn das Eimerchen nach derselben Behandlung auf der Mikrowage gewogen wurde. Zunächst schien es, als ob das Eimerchen etwas an Gewicht zunahm, aber es zeigte sich, dass der Gewinn nur scheinbar war und aller Wahrscheinlichkeit von dem Niederschlagen feiner Staubteilchen auf dem Wagebalken herrührte, trotz des sorgfältigen Filtrierens der Luft, die in das Gehäuse eintrat. Der Nullpunkt der Wage erwies sich, obgleich er in der Regel vollkommen konstant war, zur Veränderung geneigt, nachdem das Gehäuse rascher als gewöhnlich gefüllt oder entleert worden war. Die Gegengewichtskugel und die von demselben Arm aus, an dem das Eimerchen hing, aufgehängten Gewichte hatten eine viel grössere Oberfläche als ihr Quarzgegengewicht, und das Absetzen von Staubteilchen hatte so die Wirkung, das scheinbare Gewicht eines gewogenen Gegenstands zu erhöhen. Bei Vorsicht beim Entleeren und Füllen des Gehäuses war dieser Effekt so klein, dass er vernachlässigt werden konnte; um sich aber vor der Möglichkeit eines Fehlers zu schützen, wurde eine Quarztara von nahezu dem gleichen Gewicht wie das Eimerchen hergestellt, und der Druck und die Temperatur, wenn

die Tara im Gleichgewicht war, wurden immer aufnotiert, bevor eine Wägung erfolgte. Auf diese Weise konnte jede Änderung im Nullpunkt der Wage zwischen den Wägungen entdeckt und berücksichtigt werden. Spätere Versuche zeigten die fast vollkommene Konstanz des Gewichts des Quarzeimerchens während der Handhabungen im Laufe eines Versuchs.

Die mögliche Einführung von Verunreinigungen in das Salz während seiner Umwandlung in Chlorid oder Bromid fand sorgfältige Berücksichtigung, aber infolge der gasförmigen Natur der Stoffe, die die Umwandlung bewirken, sind die möglichen Quellen der Verunreinigung stark eingeschränkt. Der Chlorwasserstoff wurde aus reiner „Kontakt"-schwefelsäure und festem Ammoniumchlorid entwickelt, und nachdem er durch eine mit Glaswolle gefüllte Röhre gestrichen war, wurde er in den Reaktionstiegel geleitet. Der auf die übliche Weise durch Überleiten eines Gemisches von Luft und Ammoniak über rotglühendes Kupfer hergestellte Stickstoff wurde in einem grossen Glasbehälter über schwacher Säure aufbewahrt und vor dem Gebrauch nochmals über rotglühendes Kupfer geleitet, um die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Er wurde durch Streichenlassen über konzentrierte Schwefelsäure getrocknet und schliesslich durch eine mit Natriumhydroxydstücken gefüllte Röhre geleitet. Der Bromwasserstoff, wie am Anfang dieser Abhandlung beschrieben hergestellt, wurde aus Wasserstoff, der auf elektrolytischem Wege aus Baryumhydroxyd gewonnen worden war, und sehr reinem Brom bereitet. Zum Trocknen des Wasserstoffs vor dessen Durchgang durch das Brom diente Chlorcalcium, und der Bromwasserstoff wurde von allen Feuchtigkeitsspuren durch Überleiten über wasserfreies Calciumbromid befreit. Der beste Beweis indessen, dass das Radiumsalz keinerlei Verunreinigungen aus den gasförmigen Reagenzien aufnahm, findet sich in der Tatsache, dass es sich als möglich erwies, das Salz, nachdem das Bromid in Chlorid verwandelt war, in Bromid zurückzuverwandeln und das ursprüngliche Gewicht fast vollkommen wiederzuerhalten.

Beim Ausführen einer Bestimmung wurde das Salz immer nach mehrern aufeinanderfolgenden Behandlungen gewogen, bis sein Gewicht aufhörte, sich merklich zu verändern. Ausgehend von dem kristallisierten Bromid, wurde das Salz auf die beschriebene Weise in Bromwasserstoff auf Rotglut erhitzt, in die Wage gebracht und das Gewicht annähernd bestimmt. Dann wurde das Salz von neuem eine halbe Stunde lang erhitzt und darauf eine genaue Wägung ausgeführt. Dieses Verfahren wiederholten wir, bis das Gewicht konstant blieb. Die Umwandlung in Chlorid war gewöhnlich nach zweistündigem Erhitzen vollständig, und

danach wurde die Wägung bis zu konstantem Gewicht wie vorher ausgeführt. Die Rückverwandlung in Bromid erforderte ungefähr vier bis fünf Stunden langes Erhitzen. Die Wägungen selbst waren ziemlich langwierig, da es sich als dringend notwendig erwies, die Wage etwa eine Stunde lang stehen zu lassen, damit vollkommenes Temperaturgleichgewicht eintrat, bevor die ersten Ablesungen erfolgten.

Wir fügen eine vollständige Berechnung der Ergebnisse der Wägungen von Probe 6 hinzu.

	Nullablesung	Druck entsprechend 0°	Temperatur, Grad	Gewicht der durch die Kugel verdrängten Luft
Quarztara auf Wage	259	435·4	19·0	$\frac{235·4 \,.\, 0·0734}{292·0} = 0·10945$
Eimerchen auf Wage	258	424·0	18·5	$\frac{424·0 \,.\, 0·0734}{291·8} = 0·10666$
Eimerchen und Bromid (endgültiges Gewicht)	257	108·6	18·3	$\frac{108·6 \,.\, 0·0734}{291·3} = 0·02737$
Eimerchen und Chlorid (endgültiges Gewicht)	261	378·8	18·6	$\frac{378·8 \,.\, 0·0734}{291·6} = 0·09536$
Quarztara	257	435·8	19·0	$\frac{435·8 \,.\, 0·0734}{292·0} = 0·10955$

Gewicht des Bromids:

Gewichte, erforderlich, um dem Bromid das Gleigewicht zu halten	2·51198 mg
Gewicht, zugefügt durch Kugel	− 0·07929 „
Nullpunktskorrektion	+ 0·00001 „
Vakuumkorrektion = 0·000342 mg pro Atmosphäre pro mg $= \frac{108}{760} \cdot 2·43 \cdot 0·000342$	+ 0·00011 „
	2·43281 mg

Gewicht des Chlorids (da sich die Tara nicht merklich im Gewicht geändert hat, ist dasselbe Gewicht für das leere Eimerchen angenommen worden:

Gewichte, entfernt, um dem Bromid das Gleichgewicht zu halten	1·83379 mg
Gewicht, zugefügt durch Gegengewichtskugel, 0·10666 − 0·09536	− 0·01130 „
Nullpunktskorrektion, 3 . 0·000014	− 0·00004 „
Vakuumkorrektion, $\frac{379}{760} \cdot 1·87 \cdot 0·000306$	+ 0·00031 „
Wahres Gewicht des Chlorids	1·87276 mg

Daher Gewichtsänderung bei Umwandlung 2·43281 − 1·87276 = 0·56005 mg. Das Atomgewicht wird, wenn $Br_2 = 159·84$ und $Cl_2 = 70·92$, durch die Gleichung:

$$x + 0·56006 = 1·87276 \,.\, 159·84 - 2·43281 \,.\, 70·92$$

gegeben, woraus: $x = 226·35$.

Einzelheiten der andern Versuche sind in der Schlusstabelle wiedergegeben. Schliesslich ist für den Fall, dass die Radiumergebnisse durch irgend eine konstante Fehlerquelle hätten beeinflusst worden sein sollen, das Atomgewicht von Baryum auf genau die gleiche Weise bestimmt worden wie dasjenige des Radiums. Das Mercksche garantiert reine Baryumchlorid, das nur eine Spur von Alkalien enthielt, wurde dreimal aus reinem destillierten Wasser umkristallisiert. Das Salz wurde dann mittels gasförmigen Chlorwasserstoffs gefällt, in einem Quarzgefäss nochmals aus reinem Wasser umkristallisiert und eine Probe zur Analyse genommen. Die erhaltenen Resultate waren:

	Zugefügte Gewichte	Verdrängte Luft	Nullpunktskorrektion	Vakuumkorrektion	Wahres Gewicht	Atomgewicht
Baryumbromid	3·52843	— 0·02299	— 0·00032	+ 0·00045	3·50557	137·37
Baryumchlorid	2·51198	— 0·05535	— 0·00011	+ 0·00016	2·45668	
Baryumbromid	3·52843	— 0·02309	+ 0·00004	+ 0·00045	3·50583	137·32

Die internationale Tabelle für 1911 gibt für Baryum das Atomgewicht 137·37, und diese Werte kommen letzterem genügend nahe, um zu beweisen, dass die Methode von jedem konstanten Fehler frei ist.

Tabelle.

		Gewichte entfernt mg	Gewichte angelegt durch Druckänderung	Nullpunktskorrektion	Vakuumkorrektion	Wahres Gewicht mg	Gewichtsdifferenz $RdBr_2$-$RdCl_2$	Atomgewicht
Proben 1, 2 u. 3	Bromid	2·93802	— 0·02401	+ 0·00014	+ 0·00043	2·91458	0·67314	225·2
	Chlorid	2·24686	— 0·00589	+ 0·00011	+ 0·00036	2·24144		
„ 1, 2 u. 3	Bromid	2·93802	— 0·02401	+ 0·00001	+ 0·00043	2·91415	0·67302	225·19
	Chlorid	2·24686	— 0·00617	+ 0·00008	+ 0·00035	2·24113		
Probe 3	Bromid	1·47944	+ 0·02201	0	+ 0·00028	1·50117	0·34640	225·48
	Chlorid	1·13833	+ 0·01638	— 0·00021	+ 0·00018	1·15474		
„ 4	Bromid	0·44846	— 0·07936	0	0	0·36910	0·08510	225·9
	Chlorid	0·34109	— 0·05738	+ 0·00028	+ 0·00001	0·28400		
„ 6	Bromid	2·92863	— 0·07616	+ 0·00003	+ 0·00012	2·85262	0·65676	226·4
	Chlorid	2·22246	— 0·02685	0	+ 0·00025	2·19586		
„ 6	Bromid	2·83065	— 0·06985	— 0·00015	+ 0·00019	2·76084	0·63592	226·25
	Chlorid	2·12692	— 0·00249	+ 0·00014	+ 0·00035	2·12492		
„ 6	Bromid	2·61935	— 0·00868	— 0·00014	+ 0·00046	2·61099	0·60110	226·35
	Chlorid	2·01955	— 0·01003	+ 0·00003	+ 0·00033	2·00988		
„ 6	Bromid	2·51198	— 0·07929	+ 0·00001	+ 0·00011	2·43281	0·56006	226·35
	Chlorid	1·88379	— 0·01130	— 0·00004	+ 0·00031	1·87275		
„ 7	Bromid	2·37622	— 0·01579	— 0·00019	+ 0·00038	2·36062	0·54351	226·45
	Chlorid	1·88379	— 0·06676	— 0·00004	+ 0·00012	1·81711		

Die Kinetik chemischer Reaktionen.

Von

G. Orloff.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 12.)

Alle langsam verlaufenden chemischen Reaktionen sind Prozesse der zweiten Ordnung; ihre Abhängigkeit von der Zeitdauer (d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit in der Zeit t) wird durch die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + Kx')(A - x_1) \qquad \text{(I)}$$

ausgedrückt, in welcher A die Anfangskonzentration, x_1 die in Reaktion getretene Menge der ursprünglichen Substanz, x' die Konzentration des Reaktionsproduktes, K_1 und k die Geschwindigkeitskonstanten für den Fall der Abwesenheit und der Gegenwart des Reaktionsproduktes und t die Zeit bedeuten. Für den Fall $K = 0$ geht die Gleichung über in:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(A - x_1). \qquad \text{(II)}$$

Setzt man in Gleichung (I) $\frac{K_1}{K} = B$, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(B + x)(A - x), \qquad \text{(III)}$$

welche zur Integration besser geeignet ist und zur Berechnung der Konstanten K dient. Darin ist x eine Grösse, welche empirisch zu bestimmen ist, nicht identisch mit x_1 und x', welche unter der Bedingung $K_1 = KB$ berechnet werden[1]). Die Gleichung (III) ist die gewöhnliche Form der Geschwindigkeitsgleichung für autokatalytische Reaktionen (Ostwald). Unter gewissen Bedingungen gehen die Gleichungen (I) und (III), wie weiter gezeigt werden wird, über in:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(A - x).$$

---

[1]) Vgl. den Aufsatz des Verfassers: „Kinetik der chem. Prozesse erster, zweiter dritter usw. Ordnung" im Journ. d. russ. chem. Ges.

Beispiele von Reaktionen, welche nach Gleichung (III), bzw. (I) verlaufen, sind: die Oxydation von As_2O_3 mit Bromsäure in Gegenwart von H_2SO_4 und HBr[1]), die Umwandlung des rhombischen Schwefels in monoklinen[2]), die Zersetzung von Antimonwasserstoff[3]), die Vereinigung des Sauerstoffs mit Firnis beim Eintrocknen von Leinöl in Abwesenheit eines Katalysators[4]) sowie bei Gegenwart von Kobaltsikkativ[5]), endlich auch die Herstellung von Acetanilid und die Zersetzung des tertiären Amylacetats[6]).

Die Inversion des Zuckers verläuft nach Gleichung (II), die Vereinigung von Sauerstoff mit Leinöl in Gegenwart von Kobaltsikkativ nach zahlreichen Untersuchungen des Verfassers nach Gleichung (III), jedoch unter bestimmten Bedingungen auch nach Gleichung (II)[7]).

Die Addition von Wasserstoff an ungesättigte aliphatische Verbindungen mit doppelter Bindung vollzieht sich nach Versuchen Fokins nach Gleichung (II), unter gewissen Bedingungen jedoch auch nach Gleichung (III).

Zunächst sollen die von Schiloff in seinem Buche: „Über die kopulierten Oxydationen", angeführten Versuche besprochen, und zu deren Erklärung die Oxydation der Ameisensäure, Oxalsäure und Weinsäure mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Normalsäure (Essigsäure, Schwefelsäure usw.) untersucht werden.

Bei diesen Versuchen wurde die Anfangs- und Endkonzentration des Permanganats aus der Jodmenge bestimmt, welche aus einer dem Reaktionsgemisch zugesetzten KJ-Lösung freigemacht wurde, und danach die für die Oxydation verbrauchte Menge Mn_2O_7 berechnet. Jedoch entsteht als Reduktionsprodukt von Mn_2O_7 nach den Versuchen Schiloffs nicht nur Manganoxydul, sondern je nach den Versuchsbedingungen auch Manganoxydsalze und beständige Peroxydverbindungen (z. B. bei den Versuchen mit Ameisensäure). Sowohl die Oxydverbindungen als auch die höhern Oxydationsstufen des Mangans machen Jod

---

[1]) Siehe das Buch N. A. Schiloffs: „Über die kopulierten Oxydationsreaktionen".

[2]) Siehe das Buch N. A. Schiloffs: „Über die kopulierten Oxydationsreaktionen" S. 223.

[3]) Stock und Gutmann, Zeitschr. physik. Chem. 49, 42 (1904), Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1361 (1904).

[4]) Genthe, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 2087 (1906).

[5]) Orloff, Journ. der russ. chem. Ges. 1911.

[6]) Menschutkin, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1616, 2521 (1886) und Konowaloff, Zeitschr. physik. Chemie 1, 62 (1887).

[7]) Fokin, Journ. d. russ. chem. Ges. 1908, 302.

aus Jodkalilösung frei, was bei der Berechnung berücksichtigt werden muss.

Unter der Annahme, dass Mn_2O_7 zu Mn_2O_3 reduziert wird, und sich die Endkonzentration an $KMnO_4$ durch Titration mit Jod nach der Gleichung $Mn_2O_7 + 10KJ = 2MnO + 5K_2O + 5J_2$ zu $(A-x)$ ccm $KMnO_4$ ergibt, muss mit Rücksicht auf die Reduktion zu Mn_2O_3 entsprechend der Gleichung $Mn_2O_3 + 2KJ = 2MnO + K_2O + J_2$ für x eine Korrektur eingeführt werden. Die ausgeschiedene Jodmenge entspricht nicht $(A-x)$, sondern $(A-x)+\frac{1}{5}x = \left(A-\frac{4}{5}x\right)$.

Für den Fall der Reduktion zu MnO_2 ist die Endkonzentration entsprechend der Gleichung $2MnO_2 + 4KJ = 2MnO + 2K_2O + 2J_2$ $(A-x)+\frac{2}{5}x = \left(A-\frac{3}{5}x\right)$.

Ausser Mn_2O_3 und MnO_2 können sich noch andere, mehr oder weniger beständige höhere Oxydationsstufen des Mangans bilden, z. B. bei der Einwirkung von Oxalsäure in Gegenwart von MnO_2. Bei der Oxydation von Oxalsäure entstehen auch neben Mn_2O_3 intermediäre niedrigere Oxyde wie $6MnO.Mn_2O_3$, $4MnO.Mn_2O_3$, $2MnO.Mn_2O_3$ usw. Andererseits kann unter geänderten Versuchsbedingungen ein sukzessiver Übergang von höhern Oxyden zu Peroxyden erzielt werden (Oxydation der Oxalsäure). Endlich geht in manchen Fällen bei der Oxalsäure die Reduktion im Anfang bis zum Manganoxydul, während später gleichzeitig mit der Oxydation der Oxalsäure die Manganoxydulverbindung in eine höhere Oxydationsstufe übergeht: $6MnO.Mn_2O_3$, $4MnO.Mn_2O_3$, $2MnO.Mn_2O_3$ usw. Schiloff gibt in seinem Buche zahlreiche Beispiele derartiger Reaktionen an, jedoch unterlässt er es, den Verlauf der gewonnenen Kurven zu erklären und die Gesetzmässigkeit festzustellen, nach welcher die betreffenden Oxydationsprozesse verlaufen.

Diese Gesetzmässigkeit im Verlaufe der langsamen Oxydation und Reduktion soll im folgenden untersucht und damit das Verständnis für die für diese Prozesse gefundenen Kurven gewonnen werden.

Trotz der äusserlichen Mannigfaltigkeit sind alle von Schiloff angeführten Oxydations- und Reduktionsprozesse Reaktionen der zweiten Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Gleichungen $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)$[1]) und $\frac{dx}{dt} = K(B+fx)(A-fx)$ gegeben, wobei die Grösse x, welche durch Titration bestimmt wird, durch den Koeffizienten

[1]) Warum auch diese Gleichung den Gleichungen für Reaktionen der zweiten Ordnung zugezählt wird, wird in einem spätern Aufsatz ausgeführt werden.

f zu korrigieren ist, welcher jener Oxydationsstufe entspricht, welche im Augenblick der Beobachtung auftritt. Da in manchen Fällen die Reduktion von Mn_2O_7 kontinuierlich verläuft, und die verschiedenen Reduktionsstufen ineinander übergehen, ändert sich dann auch der Koeffizient f während des Verlaufes der Reaktion. Ausserdem beobachtet man bei einigen Prozessen eine gewisse Inkubationsperiode, deren Bedeutung weiter unten erklärt werden soll.

Durch Integration der Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = K(A - fx) \quad \text{und:} \quad \frac{dx}{dt} = K(A - fx)(B + fx)$$

erhält man:

$$Kf = \frac{1}{t} lg \frac{A}{A - fx} \tag{a}$$

$$Kf = \frac{1}{t(A+B)} lg \frac{A}{A - fx} \cdot \frac{B + fx}{B}. \tag{b}$$

Wird nach Lösung dieser Gleichungen untersucht, welche Werte für Kf und B den Gleichungen entsprechen, so ergibt sich für alle Fälle, in welchen der Koeffizient f sich nicht ändert, dass auch der Ausdruck Kf eine Konstante ist.

Die folgende Zusammenstellung gibt Beispiele für die Reduktion von Mn_2O_7 zu niedrigen Oxyden, wobei in jedem Falle die Grösse des Koeffizienten f beigefügt ist.

1.	$Mn_2O_7 = 2MnO + 5O$	$f = 1$
2.	$3Mn_2O_7 = 6MnO_3 + 3O$	$f = 0{\cdot}2$
3.	$4Mn_2O_7 = MnO_2 . 7MnO_3 + 5O$	$f = 0{\cdot}25$
4.	$3Mn_2O_7 = MnO_2 . 5MnO_3 + 2O_2$	$f = 0{\cdot}26$
5.	$13Mn_2O_7 = 5MnO_2 . 21MnO_3 + 9O_2$	$f = 0{\cdot}276$
6.	$3Mn_2O_7 = 2MnO_2 . 4MnO_3 + 5O$	$f = 0{\cdot}33$
7.	$10Mn_2O_7 = 9MnO_2 . 11MnO_3 + 19O$	$f = 0{\cdot}38$
8.	$3Mn_2O_7 = 3MnO_2 . 3MnO_3 + 3O_2$	$f = 0{\cdot}40$
9.	$9Mn_2O_7 = 10MnO_2 . 8MnO_3 + 19O$	$f = 0{\cdot}42$
10.	$4Mn_2O_7 = 5MnO_2 . 3MnO_3 + 9O$	$f = 0{\cdot}45$
11.	$3Mn_2O_7 = 4MnO_2 . 2MnO_3 + 7O$	$f = 0{\cdot}466$
12.	$7Mn_2O_7 = 10MnO_2 . 4MnO_3 + 17O$	$f = 0{\cdot}49$
13.	$6Mn_2O_7 = 9MnO_2 . 3MnO_3 + 15O$	$f = 0{\cdot}5$
14.	$3Mn_2O_7 = 5MnO_2 . MnO_3 + 4O_2$	$f = 0{\cdot}5333$
15.	$6Mn_2O_7 = 11MnO_2 . MnO_3 + 17O$	$f = 0{\cdot}566$
16.	$3Mn_2O_7 = 6MnO_2 + 9O$	$f = 0{\cdot}60$
17.	$9Mn_2O_7 = MnO . 17MnO_2 + 14O_2$	$f = 0{\cdot}62$
18.	$6Mn_2O_7 = Mn_2O_3 . 10MnO_2 + 19O$	$f = 0{\cdot}633$
19.	$9Mn_2O_7 = 2MnO_2 . 14MnO_2 + 29O$	$f = 0{\cdot}644$
20.	$3Mn_2O_7 = MnO . 5MnO_2\ (Mn_2O_3 . 4MnO_2) + 5O_2$	$f = 0{\cdot}666$

21. $2\,Mn_2O_7 = 2\,MnO_2 . Mn_2O_3 + 7\,O$ $f = 0{\cdot}7$
22. $5\,Mn_2O_7 = 4\,MnO_2 . 3\,Mn_2O_3 + 9\,O_2$ $f = 0{\cdot}72$
23. $3\,Mn_2O_7 = 2\,MnO . 4\,MnO_2 + 11\,O$ $f = 0{\cdot}733$
24. $4\,Mn_2O_7 = 2\,MnO_2 . 3\,Mn_2O_3 + 15\,O$ $f = 0{\cdot}75$
25. $9\,Mn_2O_7 = 7\,Mn_2O_3 . 4\,MnO_2 + 17\,O_2$ $f = 0{\cdot}755$
26. $6\,Mn_2O_7 = 5\,MnO . 7\,MnO_2 + 23\,O$ $f = 0{\cdot}766$
27. $3\,Mn_2O_7 = 3\,MnO . 3\,MnO_2 + 6\,O_2$ $f = 0{\cdot}80$
28. $6\,Mn_2O_7 = 7\,MnO . 5\,MnO_2 + 25\,O$ $f = 0{\cdot}833$
29. $3\,Mn_2O_7 = 2\,MnO . 2\,Mn_2O_3 + 13\,O$ $f = 0{\cdot}866$
30. $2\,Mn_2O_7 = 2\,MnO . Mn_2O_3 + 9\,O$ $f = 0{\cdot}9$
31. $5\,Mn_2O_7 = 6\,MnO . 2\,Mn_2O_3 + 23\,O$ $f = 0{\cdot}92$
32. $3\,Mn_2O_7 = 5\,MnO . MnO_2 + 7\,O_2$ $f = 0{\cdot}933$
33. $4\,Mn_2O_7 = 6\,MnO . Mn_2O_3 + 19\,O$ $f = 0{\cdot}95$
34. $6\,Mn_2O_7 = 10\,MnO . Mn_2O_3 + 29\,O$ $f = 0{\cdot}966$

I. Der einfachste Fall ist die Oxydation der Ameisensäure.

20 ccm norm. Essigsäure + 50 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 30 ccm $^1/_{20}$-norm. Ameisensäure + 150 ccm Wasser. Temp. 0°.

Zeit in Minuten	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK
0	20·00	—	—	—	—	—
2	18·55	1·45	0·72	0·20	MnO_2	$316\cdot10^{-5}$
5	17·10	2·90	0·45	0·25	$MnO_2 . 7\,MnO_3$	315
10	15·00	4·00	0·42	0·276	$5\,MnO_2 . 2\,MnO_3$	310
15	13·80	6·20	0·24	0·333	$2\,MnO_2 . 4\,MnO_2$	315
20	12·90	7·10	0·16	0·380	$9\,MnO_2 . 11\,MnO_3$	313
25	12·00	8·00	0·16	0·420	$10\,MnO_2 . 8\,MnO_3$	316
30	11·30	8·70	0·14	0·450	$5\,MnO_2 . 3\,MnO_3$	315
35	10·88	9·12	0·08	0·490	$10\,MnO_2 . 4\,MnO_3$	312
40	10·55	9·45	0·06	0·533	$5\,MnO_2 . MnO_3$	312
50	9·98	10·02	0·06	0·600	$2\,MnO_2$	309
60	9·55	10·45	0·04	—	—	—

Die Reduktion des Mn_2O_7 geht über MnO_3 usw. bis MnO_2, wobei dann $f = 0{\cdot}6$. Da die Ameisensäure mit den höhern Oxyden beständigere Verbindungen gibt als mit den niedrigern, macht die Reduktion bei MnO_2 Halt. Hierin unterscheidet sich die Ameisensäure von der Oxalsäure, welche mit Mn_2O_3 beständigere Verbindungen gibt. Aber auch mit dieser entsteht in gewissen Fällen (siehe VII und VIII) MnO_2 in Form von salzartigen Verbindungen. Die Ameisensäure gibt ein Beispiel für die Reduktion ohne Bildung intermediärer Oxyde; die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K(A - fx)$.

II. 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 75 ccm $^1/_{20}$-norm. Oxalsäure + 10 ccm norm. Essigsäure + 10 ccm Wasser + 5 ccm $^1/_{500}$-mol. $MnSO_4$ (Schiloff, Tafel 48). Die Reaktion verläuft nach:

$$\frac{dx}{dt} = K(A - fx).$$

Die höhern Oxyde gehen in die niedrigern Oxydationsstufen über. Die Reduktion verläuft ohne Bildung intermediärer Oxyde. Zur Permanganatlösung wird vorher die $MnSO_4$-Lösung zugegeben, wodurch sich eine geringe Menge Superoxyd bildet, welches als Überträger dient.

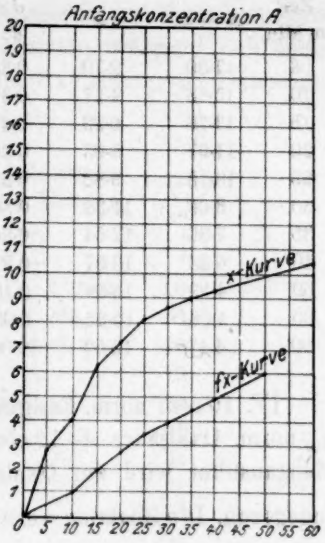


Fig. 1.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK
0	20·00	—	—	—	—	
6	11·04	8·96	1·49	0·5	$3\,MnO_2\,.\,MnO_3$	0·0183 — 0·0186
10	7·73	12·27	0·83	0·566	$11\,MnO_2\,.\,MnO_3$	
15	5·41	14·59	0·46	0·644	$2\,Mn_2O_3\,.\,14\,MnO_2$	
20	4·72	15·28	0·16	0·755	$7\,Mn_2O_3\,.\,4\,MnO_2$	
25	4·48	15·52	0·03	0·833	$2\,MnO\,.\,5\,Mn_2O_3$	
35	4·33	15·67	0·015	1·000	$2\,MnO$	
60	4·11	15·89	0·010	—	—	
90	4·00	16·00	0·003	—	—	

III. 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 75 ccm $^1/_{10}$-norm. oxalsaures Kalium + 10 ccm norm. Essigsäure + 10 ccm Wasser + 5 ccm $^1/_{5000}$-mol. $MnSO_4$ (Schiloff, Tafel 48). Die Reaktion verläuft nach Gleichung $\frac{dx}{dt} = K(A - fx)$. Das höhere Oxyd geht in das niedrigere über, eine Bildung intermediärer Oxydationsstufen findet nicht statt. Die $MnSO_4$-Lösung wird wieder der Permanganatlösung im voraus zugesetzt. Es ist eine Inkubationsperiode von sechs Minuten zu beobachten, worüber später ausführlich die Rede sein wird.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK
0	20·00	—	—	—	—	—
2	18·75	1·25	0·63	0·666	$4\,MnO_2\,.\,Mn_2O_3$	—

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK
6	17·30	2·70	0·36	0·666	4 MnO_2 . Mn_2O_3	683 . 10^{-5}
10	15·83	4·17	0·37	0·666	„	650
15	13·78	6·22	0·41	0·666	„	670
20	11·97	8·03	0·36	0·666	„	675
25	10·15	9·85	0·36	0·666	„	690
30	8·66	11·33	0·30	0·666	„	688
35	7·36	12·64	0·26	0·666	„	678
40	6·33	13·67	0·21	0·68	3 MnO_2 . Mn_2O_3	672
50	4·99	15·01	0·13	0·67	4 MnO_2 . 3 Mn_2O_3	674
60	4·66	15·34	0·03	0·8	Mn_2O_3	687
90	4·47	15·53	0·006	—	—	—

IV. 10 ccm norm. Essigsäure + 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 75 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure + 10 ccm Wasser + 5 ccm $^1/_{50}$-mol. $MnSO_4$. Das Mangansulfat wird zur Oxalsäure vor dem Zusatze des Permanganats zugegeben. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)(B+fx)$.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationstufe bei der Titration	fK	B	A_1
0	20·20	—	—	1	—	—	—	—
5	19·50	0·7	0·7	1	MnO	108 . 10^{-5}	3	16·54
10	18·40	1·8	0·21	1	„	106	—	—
15	17·20	3·0	0·24	1	„	107	—	—
20	15·80	4·4	0·28	1	„	108	—	—
25	14·30	5·9	0·30	1	„	108	—	—
30	12·68	7·5	0·32	1	„	108	—	—
35	11·20	9·0	0·30	1	„	106	—	—
40	9·78	10·4	0·28	1	„	105	—	—
45	8·50	11·7	0·25	1	„	103	—	—
60	6·40	13·8	0·14	1	„	—	—	—
145	5·30	14·9	0·01	1	„	—	—	—

Die ersten zehn Minuten bilden die Inkubationsperiode, für welche $A_1 = 16{\cdot}54$. Die Bedeutung von A_1 ergibt sich später bei VII—X.

V. 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 5 ccm $^1/_{1000}$-mol. $MnSO_4$ + 75 ccm $^1/_{10}$-norm. Kaliumoxalat + 10 ccm norm. Essigsäure + 10 ccm Wasser. Nach Verlauf der ersten zehn Minuten gilt für die Reaktion die Gleichung $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)(B+fx)$. Intermediär entsteht MnO_2:

$$Mn_2O_7 + 3\,MnO = 5\,MnO_2$$

$$5\,MnO_2 + 5\,C_2H_2O_4 = 5\,MnO + 10\,CO_2 + 5\,H_2O\,.$$

Diese Oxydation des in die Reaktion eingeführten Manganoxyduls zu MnO_2 vollzieht sich in den ersten 30 Minuten, während sich dann weiter auf Kosten des gebildeten MnO_2 die Oxydation von Oxalsäure vollzieht.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK	B
0	20·0	—	—	—	—	—	1
2	19·8	0·2	0·10	—	—	—	—
10	19·45	0·55	0·04	0·756	$7\,Mn_2O_3 . 4\,MnO_2$	$80 . 10^{-5}$	—
20	18·85	1·15	0·06	0·91	$2\,MnO . Mn_2O_3$	80	—
30	18·13	1·87	0·07	1·00	MnO	79	—
40	17·02	2·98	0·11	1·00	„	79	—
50	15·76	4·24	0·13	1·00	„	78	—
60	14·08	5·92	0·17	1·00	„	79	—
70	11·79	8·21	0·23	1·00	„	81	—
80	9·63	10·37	0·22	1·00	„	81	—
90	7·53	12·47	0·21	1·00	„	82	—
100	6·00	13·00	0·15	1·00	„	81	—
110	5·16	14·84	0·08	1·00	„	73	—

VI. 20 ccm norm. Essigsäure + 50 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 50 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure + 130 ccm Wasser. Ausserdem wird noch eine solche Menge eines Fluorids zugesetzt, dass das Reaktionsgemisch in bezug auf F $^1/_{10}$-norm. ist. Reaktionsgleichung: $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)$.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK	Bemerkung
0	20·00	—	—	—	—	im Mittel $300 . 10^{-5}$	Infolge der Anwesenheit des Fluorids geht die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)(B+fx)$ über in: $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)$. Analog bei VII und VIII.
10	17·50	2·50	0·25	0·533	$4\,MnO_2 \cdot 2\,MnO_2$		
20	16·35	3·65	0·11	0·700	$2\,MnO_2 . Mn_2O_3$		
35	14·60	5·40	0·11	0·794	$3\,MnO . 3\,MnO_2$		
45	13·50	6·50	0·11	0·820	—		
60	12·00	8·00	0·10	0·844	—		
75	10·75	9·25	0·09	0·873	—		
90	9·65	10·35	0·07	0·894	$2\,MnO . Mn_2O_3$		
105	8·75	11·25	0·06	0·910	—		
125	7·72	12·28	0·05	0·920	$6\,MnO . Mn_2O_3$		
145	6·90	13·10	0·04	0·960	$8\,MnO . Mn_2O_3$		
150	6·60	13·40	0·06	0·960	„		
155	5·90	14·10	0·14	0·930	$5\,MnO . MnO_2$		
160	5·20	14·80	0·14	0·900	$2\,MnO . Mn_2O_3$		
170	4·60	15·40	0·06	0·900	„		
180	4·40	15·60	0·02	0·900	„		
190	4·20	15·80	0·02	0·900	„		

In Gegenwart des Fluorids beginnt die Reduktion von Mn_2O_7 mit $2\,MnO_2 . MnO_3$, geht weiter auf $Mn_2O_3 . 2\,MnO_2$ usw. Nach 145 Minuten ist das Reduktionsprodukt $8\,MnO . Mn_2O_3$ ($f = 0{\cdot}963$). $13{\cdot}1 . 1{\cdot}4 = 18{\cdot}35$ ccm Oxalsäure sind oxydiert, und $20 - 18{\cdot}35 = 1{\cdot}65$ ccm sind zurückgeblieben. Diese Menge genügt nicht für die Reduktion des restlichen Permanganats, und es beginnt nunmehr die Oxydation der an $8\,MnO . Mn_2O_3$ (bzw. an Mn_2O_3) gebundenen Oxalsäure, wobei das Oxyd $MnO . Mn_2O_3$ in MnO und MnO_2 zerfällt, und ein Übergang auf höhere Oxydationsstufen ($6\,MnO . Mn_2O_3$; $2\,MnO . Mn_2O_3$ usw.) stattfindet.

VII. Reaktionsgemisch wie bei VI., jedoch wird nur so viel Fluorid zugesetzt, dass die Lösung in bezug auf F $^1/_{250}$-norm. ist. Reaktionsgleichung $\frac{dx}{dt} = K(A - fx)$. Inkubationsperiode 50 Minuten.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK	A_1
0	20·00	—	—	—	—	—	6·66
10	19·30	0·7	0·07	1	MnO	$460 . 10^{-5}$	6·96
15	18·85	1·15	0·09	1	„	460	7·83
20	18·10	1·90	0·10	1	„	460	9·96
25	17·18	2·82	0·18	1	„	460	12·12
30	16·20	3·80	0·20	1	„	460	13·95
35	15·00	5·00	0·24	1	„	460	16·14
40	13·80	6·20	0·24	1	„	460	17·95
45	12·60	7·46	0·24	1	„	460	19·19
50	11·35	8·65	0·25	0·95	$6\,MnO . Mn_2O_3$	460	$A_1 = A = 20$
55	10·10	9·90	0·25	0·892	$2\,MnO . Mn_2O_3$	465	„
60	8·20	11·80	0·38	0·80	Mn_2O_3	462	„
65	4·35	15·65	0·77	0·633	$MnO . 11\,MnO_2$	460	„
70	3·05	16·95	0·26	0·616	$MnO . 17\,MnO_2$	460	„
75	2·25	17·75	0·16	0·615	„	460	„
80	1·80	18·20	0·09	0·628	„	460	„
90	1·10	18·90	0·07	—	—	—	—

Nach 45 Minuten sind $7{\cdot}4 . 1{\cdot}4 = 10{\cdot}36$ ccm Oxalsäure oxydiert, und es verbleiben $20 - 10{\cdot}36 = 9{\cdot}64$ ccm, während noch $20 - 7{\cdot}4 = 13{\cdot}6$ ccm Permanganat vorhanden sind. Während der Inkubationsperiode bilden zwei Drittel des Permanganats mit der Oxalsäure eine komplizierte salzartige Verbindung, der Rest dient zur Oxydation der Oxalsäure unter gleichzeitigem Übergang in MnO. Dabei bindet MnO einen Teil der Oxalsäure, wodurch eine entsprechende Menge Mn_2O_7 in Freiheit gesetzt wird und nun in Reaktion tritt. Dadurch erhöht sich A_1 von 6·66 nach 10 Minuten auf 20 nach 50 Minuten, wobei dann die gesamte Menge Mn_2O_7 in Reaktion getreten ist. Nun wird einerseits die Oxal-

säure zu CO_2 und H_2O, andererseits das Manganoxydul zu höhern Oxydationsstufen oxydiert. Die Wirkung des Fluorids besteht erstens in der Erniedrigung des Anfangswertes für A_1 und zweitens in der Änderung des Reaktionsverlaufs von der Gleichung $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)(B+fx)$ auf $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)$, indem das Fluorid Mn_2O_3 bindet und dadurch dessen Wirkung als intermediäres Oxyd ausschaltet.

VIII. Reaktionsgemisch wie bei VI. Demselben wird so viel Fluorid zugesetzt, dass die Lösung in bezug auf F $^1/_{250}$-norm. ist. Reaktionsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(A-fx).$$

Die Inkubationsperiode dauert 50 Minuten (zu Beginn $A_1 = 16$), wobei ein Drittel des Permanganats zu MnO reduziert wird. Der Prozess verläuft dann weiter bei $A = 20$, wobei ein Teil des übrigen Permanganats zur Oxydation der niedrigern Oxyde zu höhern dient, durchaus analog VII.

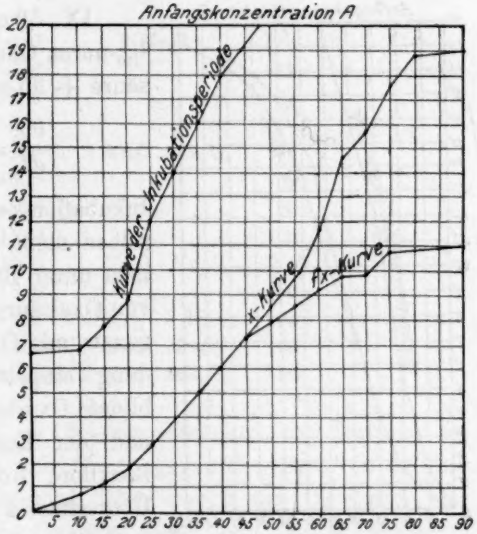


Fig. 2.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK	A_1
0	20·00	—	—	—	—	—	16·00
10	18·30	1·70	0·17	1·000	$2\,MnO$	$480 \cdot 10^{-5}$	16·25
20	16·60	3·40	0·17	1·000	„	480	17·14
25	15·80	4·20	0·16	1·000	„	480	17·32
30	14·90	5·10	0·18	1·000	„	480	18·33
35	14·00	6·00	0·18	1·000	„	480	18·72
40	13·10	6·90	0·18	1·000	„	480	19·3
45	12·20	7·80	0·18	1·000	„	480	19·91
50	11·40	8·60	0·16	1·000	„	480	$A = A_1 = 20$
55	10·60	9·40	0·16	0·966	$10\,MnO \cdot Mn_2O_3$	477	„
60	9·75	10·25	0·17	0·95	$6\,MnO \cdot Mn_2O_3$	474	„
65	9·00	11·00	0·15	0·933	$4\,MnO \cdot Mn_2O_3$	480	„
70	8·25	11·75	0·15	0·900	$6\,MnO \cdot 2\,Mn_2O_3$	480	„
75	7·50	12·50	0·15	0·900	$2\,MnO \cdot Mn_2O_3$	478	„

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK	A_1
80	5·30	14·70	0·44	0·800	Mn_2O_3	481	„
85	4·12	15·88	0·29	0·642	$MnO \,.\, 5\, MnO_2$	480	„
90	3·60	16·40	0·10	0·766	$5\, MnO \,.\, 7\, MnO_2$	480	„
100	2·70	17·30	0·09				
110	2·10	17·90	0·04				

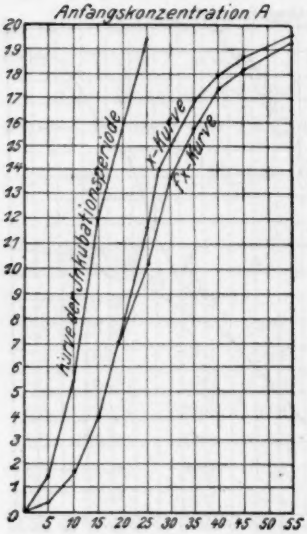


Fig. 3.

IX. 50 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 150 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure + 20 ccm $^1/_{10}$-norm. Essigsäure + 30 ccm Wasser. Reaktionsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(A-fx)(B+fx).$$

Inkubationsperiode 25 Minuten. Während derselben dient ein kleiner Teil des Permanganats unter Bildung von MnO zur Oxydation von Oxalsäure, während der Rest des Permanganats mit Oxalsäure eine salzartige Verbindung eingeht. Durch das intermediär gebildete Oxydul wird diese Verbindung gelöst, und der Rest des Permanaganats tritt in Reaktion, wobei die Reduktion infolge des Überschusses an Oxalsäure bis MnO fortschreitet.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK	A_1
0	20·00	—	—	—	—	—	—
5	19·60	0·40	0·12	1·000	$2\, MnO$	$230 \,.\, 10^{-5}$	1·41
10	18·30	1·70	0·25	1·000	„	230	5·35
15	16·00	4·00	0·46	1·000	„	230	11·92
20	12·50	7·50	0·70	1·000	„	230	19·5
25	8·40	11·60	0·82	0·900	$2\, MnO \,.\, Mn_2O_3$	227	$A = A_1 = 20$
30	4·70	15·30	0·74	0·900	„	233	„
35	2·90	17·10	0·36	0·919	$6\, MnO \,.\, 2\, Mn_2O_3$	230	„
40	1·90	18·10	0·20	0·961	„	230	„
45	1·20	18·80	0·14	0·979	$10\, MnO \,.\, Mn_2O_3$	230	„
55	0·50	19·50	0·07	0·991	$2\, MnO$	230	„

X. 20 ccm $^1/_{10}$-norm. Essigsäure + 50 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 50 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure + 130 ccm Wasser. Reaktionsgleichung $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)(B-fx)$. Inkubationsperiode 20 Minuten, $B = 1·5$. Die

Oxydation geht unter Vermittlung eines intermediär gebildeten Oxyds vor sich:

$$Mn_2O_7 + 8\,MnO = 5\,Mn_2O_3$$

und: $$5\,Mn_2O_3 + 5\,C_2H_2O_4 = 10\,MnO + 10\,CO_4 + 5\,H_2O.$$

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK	A_1
0	20·00	—	—	—	—	—	—
10	19·35	0·65	0·06	1·000	$2\,MnO$	100.10^{-5}	11·9
20	18·15	1·85	0·12	1·000	„	91	$A-A_1=20$
25	17·20	2·8	0·19	1·000	„	97	„
30	16·12	3·88	0·22	1·000	„	100	„
35	14·85	5·15	0·25	0·900	$2\,MnO.Mn_2O_3$	96	„
40	13·40	6·6	0·29	0·900	„	99	„
45	11·95	8·05	0·29	0·900	„	99	„
50	10·42	9·58	0·30	0·900	„	100	„
55	7·10	12·90	0·66	0·800	$MnO.Mn_2O_3$	105	„
60	3·50	16·50	0·72	0·800	„	110	„
65	2·45	17·55	0·21	0·733	$2\,Mn_2O_3.2\,MnO_2$	102	„
70	1·70	18·30	0·15	0·800	$MnO.MnO_2$	106	„
80	0·92	19·08	0·08	0·900	$2\,MnO.Mn_2O_3$	92	„

Zunächst werden $9·58.1·4 = 13·4$ ccm Oxalsäure oxydiert und an Manganoxyd gebunden, so dass sich Mn_2O_7 gegen den Rest von 6·6 ccm im Überschuss befindet. Es beginnt daher neben der Oxydation der freien Säure die Oxydation des Oxalats, wobei sich das freigemachte Mn_2O_3 als MnO_2 ausscheidet; hierdurch wird eine Erhöhung des Koeffizienten f auf 0·8 und weiter 0·9 hervorgerufen.

XI. 10 ccm 1-norm. H_2SO_4 + 50 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 40 ccm Wasser + 150 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure. Temperatur 25°. Reaktionsgleichung $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)$. Inkubationsperiode 28 Minuten. Das Permanganat tritt in dem Masse, als die Oxydation fortschreitet, in Reaktion. fK ist eine Konstante = 0·0182. Durch Einführung der Schwefelsäure wird also der Reaktionsverlauf derartig geändert, dass die Gleichung $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)(B+fx)$ in $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)$ übergeht.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	Oxydationsstufe bei der Titration	f	fK	A_1
0	20·20	—	—	—	—	—	—
15	19·20	1·00	0·07	$2\,MnO$	1·0	0·0182	2·142
20	16·30	3·90	0·60	„	1·0	0·0182	6·865
24	10·60	9·60	1·42	„	1·0	0·0182	15·13

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	Oxydationsstufe bei der Titration	f	fK	A_1
28	4·70	15·50	1·47	$2\,MnO\,.\,Mn_2O_3$	0·9	0·0182	20·00
32	3·70	16·50	0·25	„	0·9	0·0180	20·00
40	2·75	17·45	0·12	$6\,MnO\,.\,Mn_2O_3$	0·95	0·0186	20·00
50	1·80	18·40	0·09	$10\,MnO\,.\,Mn_2O_3$	0·966	0·0184	20·00

XII. Oxydation der Weinsäure in saurer Lösung. Die Reaktion verläuft nach $\frac{dx}{dt} = K(A - fx)$.

20 ccm norm. Essigsäure + 50 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 100 ccm $^1/_{20}$-mol. $C_4O_6H_4KNa$ + 80 ccm Wasser.

Da nach einer Reaktionsdauer von 82 Minuten die Ausscheidung des Jods aus der Jodkaliumlösung gegen Ende der Titration langsam verläuft, setzte Schiloff als Beschleuniger etwas Eisenoxydul zu.

Die Inkubationsperiode dauert 147 Minuten; während derselben verläuft die Reaktion des Permanganats nach der Gleichung $Mn_2O_7 = 2\,MnO + 5\,O$. Später wird ein Teil des Permanganats zur Oxydation der Weinsäure, der andere geringere Teil zur Oxydation von MnO zu Mn_2O_3 und weiter zu MnO_2 verbraucht. Das Reaktionsbild ist analog VII und VIII. Eine Teilung des Permanganats während der Inkubationsperiode in einen wirksamen Anteil, und eine Konstante findet kaum statt (in naher Übereinstimmung mit Fall XI).

Die langsame Ausscheidung des Jods bei der Titration tritt erst dann in Erscheinung, wenn sich in der Lösung neben Manganoxydulsalz auch Manganoxydsalz befindet ($f < 1$). Dieses ist gegen KJ beständiger und wird nur langsam zum Oxydulsalz reduziert. Die Menge des Mn_2O_3 wächst bis zur 142. Minute, wobei dann $f = 0{\cdot}08$; dann nimmt sie ab, während gleichzeitig MnO_2 auftritt. Die Verzögerung der Jodausscheidung geht dann zurück, da MnO_2 in Form einer salzhaltigen Verbindung mit der Weinsäure gegen KJ rascher reagiert als Mn_2O_3. Die Annahme, dass während des Reaktionsverlaufs sich eine besondere Verbindung bildet, welche in saurer Lösung Jod aus Jodkalium nur langsam ausscheidet, ist unbegründet. In alkalischer Lösung tritt die besprochene Erscheinung nicht ein, da in diesem Falle die Verbindung des Manganoxyds mit Weinsäure nicht beständig ist.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK	A_1
0	20·75	—	—	—	—	—	—
2	20·75	—	—	—	—	—	—
7	20·65	0·10	0·02	1·0	$2\,MnO$	$147\,.\,10^{-5}$	4·28
17	20·50	0·25	0·01	0·0	„	147	4·45

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK	A_1
32	20·35	0·40	0·01	1·0	$2MnO$	147	—
47	19·85	0·90	0·03	1·0	„	147	—
62	19·25	1·50	0·04	1·0	„	147	—
77	18·10	2·65	0·07	1·0	„	147	11·55
82	18·10	2·65	0·08	< 1·0	—	—	—
87	17·60	3·15	0·10	nicht bestimmt	—	—	—
92	17·15	3·60	0·09		—	—	—
97	16·45	4·30	0·14		—	—	—
102	15·80	4·95	0·13		—	—	—
107	15·00	5·75	0·16		—	—	—
112	14·30	6·45	0·14	0·9	$2MnO \cdot Mn_2O_3$	$1{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$	18·39
117	13·20	7·55	0·22	0·9	„	—	20·75
122	11·95	8·80	0·25	—	—	—	20·75
127	10·70	10·05	0·25	—	—	—	20·75
132	9·80	10·95	0·16	—	—	—	20·75
137	8·75	12·00	0·21	—	—	—	20·75
142	7·75	13·00	0·20	0·8	Mn_2O_3	—	20·75
147	6·90	13·85	0·17	—	—	—	20·75
157	6·35	14·40	0·13	0·844	—	—	20·75
177	5·70	15·05	0·13	0·75	$2MnO \cdot 4MnO_2 = 2Mn_2O_3 \cdot 2MnO_2$	$147 \cdot 10^{-5}$	20·75

XIII. Oxydation der Weinsäure in alkalischer Lösung. 20 ccm norm. Na_2CO_3 + 100 ccm $^1/_{20}$-mol. $C_4O_6H_4KNa$ + 50 ccm. $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ + 100 ccm Wasser. Temperatur 25°. Reaktionsgleichung $\frac{dx}{dt} = K(A - fx)$.

Die Inkubationsperiode dauert 32 Minuten, wobei $f = 1$; später wirkt Mn_2O_7 nicht nur auf die Weinsäure, sondern auch auf das Manganoxydulsalz oxydierend, wobei das Oxydul zuerst in das Oxyd und endlich in das Peroxyd übergeht.

Zeit in Min.	$A-x$	x	$\frac{dx}{dt}$	f	Oxydationsstufe bei der Titration	fK	A_1
0	20·00	—	—	—	—	—	—
2	19·30	0·7	0·05	1·00	$2MnO$	$199 \cdot 10^{-5}$	7·68
22	18·30	0·7	0·05	1·00	„	$199 \cdot 10^{-5}$	17·73
32	17·20	2·8	0·11	0·95—0·96	$6MnO \cdot Mn_2O_3$	$193 \cdot 10^{-5}$	20·00
42	15·40	4·6	0·18	—	—	—	20·00
52	13·72	6·28	0·17	—	—	—	20·00
62	12·08	7·92	0·16	—	—	—	20·00
72	10·62	9·38	0·15	0·60	$2MnO_2$	$199 \cdot 10^{-5}$	20·00
82	9·7	10·3	0·09	0·60	„	$199 \cdot 10^{-5}$	20·00

Die besprochenen Reaktionen der langsamen Oxydation der Ameisensäure, Oxalsäure und Weinsäure sind Bindungsreaktionen, da als Re-

aktionsprodukt zunächst Bindungen von OH oder O an die betreffenden Säuren auftreten. Erst als sekundäre Reaktion tritt der Zerfall des primären Reaktionsprodukts ein; z. B.:

$$Mn_2O_7 + 5\,H_2O = 2\,MnO + 5\,H_2O_2$$

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O_2 = 2\,C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \\ OH \end{matrix} = 2\,CO_2 + 2\,H_2O;$$

ferner:

$$2\,HC\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} + O_2 = 2\,C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \\ OH \end{matrix} = 2\,CO_2 + 2\,H_2O;$$

endlich:

$$\begin{matrix} CH(OH)-COOH \\ | \\ CH(OH)-COOH \end{matrix} + O_2 \quad \begin{matrix} C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \\ OH \end{matrix} \\ | \\ C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} CO-COOH \\ | \\ CO-COOH \end{matrix} + 3\,H_2O.$$

Einige dieser Reaktionen verlaufen ohne Bildung von Zwischenprodukten, wie die Oxydation der Ameisensäure und in gewissen Fällen der Oxalsäure (II und III). In andern Fällen entsteht intermediär Mn_2O_3 oder MnO_2 (V bis XIII), wobei der Reaktionsverlauf in der folgenden Weise erklärt werden kann:

1. $$Mn_2O_7 + 8\,MnO = 5\,Mn_2O_3$$
$$5\,Mn_2O_3 + 5\,C_2H_2O_4 = 10\,MnO + 10\,CO_2 + 5H_2O,$$
2. $$Mn_2O_7 + 3\,MnO = 5\,MnO_2$$
$$5\,MnO_2 + 5\,C_2H_2O_4 = 5\,MnO + 10\,CO_2 + 5\,H_2O.$$

Für die erste Gruppe von Reaktionen (welche ohne Bildung intermediärer Oxyde verlaufen) wird die Beziehung zwischen der Reaktionsdauer und dem Reaktionsverlauf durch die Gleichung $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)$ (II) zum Ausdruck gebracht, für die zweite Gruppe durch die Gleichungen $\frac{dx}{dt} = (K_1 + Kfx')(A - fx_1)$ (I) oder $\frac{dx}{dt} = K(B+fx)(A-fx)$ (III), wie dies bereits oben ausgeführt wurde.

Jene Reaktionen, welche ohne Bildung eines intermediären Oxyds vor sich gehen, zeigen eine Inkubationsperiode, welche dadurch charakterisiert ist, dass zu Beginn der Reaktion und eine gewisse Zeitlang nicht die gesamte Menge des Oxydationsmittels (Mn_2O_7) in Reaktion tritt, sondern nur ein Teil, während der andere Teil in Verbindung mit der betreffenden organischen Säure eine Art Reserve bildet und erst in dem Masse, als der ursprünglich aktive Anteil verbraucht wird, frei gemacht wird und in Reaktion tritt. Infolgedessen ist die Grösse A_1 der

Geschwindigkeitsgleichung zu Beginn der Reaktion eine Variable und wächst allmählich zu A (Anfangskonzentration des $KMnO_4$) an. Während der Inkubationsperiode ist in allen Fällen mit Ausnahme der Weinsäure der Koeffizient $f = 1$, d. h. die Reaktion verläuft nach der Gleichung $Mn_2O_7 = 2\,MnO + 5\,O$.

Nach Ablauf der Inkubationsperiode ist dieser Koeffizient nicht mehr konstant und gleich 1, sondern er erfährt eine Korrektur entsprechend der Oxydationsstufe, welche bei der Titration unter Zusatz von Jodkalium im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Die Grundsätze für diese Korrektur und die entsprechenden Koeffizienten f habe ich zu Beginn des Aufsatzes angeführt. Aber es bleibt zu erwägen, dass dieser Koeffizient nur deswegen in der Differentialgleichung erscheint, weil zur Bestimmung der Endkonzentration von Mn_2O_7 keine geeignetere Methode als die Bestimmung des ausgeschiedenen Jods zur Verfügung steht.

Bei einigen Reaktionen geht die Reaktion bis zu Ende unter Übergang höherer Oxyde zu niedrigen vor sich. Bei andern wird nach Beendigung der Inkubationsperiode zunächst ein Übergang niedriger Oxyde zu höhern und später ein Übergang höherer Oxyde zu niedrigern beobachtet (IX und XI). Beim Versuch mit der Weinsäure findet dies sogar während der Inkubationsperiode statt. Bei nicht hinreichender Menge der Oxalsäure endlich wird dieser Übergang von niedrigern Oxydationsstufen zu höhern auch im spätern Verlauf der Reaktion beobachtet (VII, VIII und X).

Beim Versuch V ist der Koeffizient nach 30 Minuten = 1 und bleibt so bis zu Ende des Prozesses, bei Versuch IV tritt das Gleiche nach 15 Minuten ein.

Den Übergang auf höhere Oxydationstufen (d. h. das Zurückgehen von $f = 1$ auf einen Bruchteil von 1 z. B. 0·9) erkläre ich mir in folgender Weise: bei allen Reaktionen, welche eine Inkubationsperiode zeigen, und bei welchen der Oxydationsprozess das intermedäre Oxyd Mn_2O_3 erfordert, ist hierzu die Aufspeicherung einer gewissen Menge einer Manganoxydulverbindung während der Inkubationsperiode erforderlich. Diese tritt in Form einer salzartigen Verbindung mit Mn_2O_7 in Reaktion, wobei sich Salze vom Typus MnO_2 und Mn_2O_3 bilden, welche als Sauerstoffüberträger fungieren. Dabei sind die Verbindungen von Typus MnO_2 mit Oxalsäure ausserordentlich unbeständig und werden bei Mangel an Oxalsäure sofort zu Verbindungen vom Typus MnO reduziert (V). Dagegen sind die Verbindungen vom Typus Mn_2O_3 viel beständiger und der Reduktion $5\,Mn_2O_3 + 5\,C_2H_2O_4 = 10\,MnO + 10\,CO_2 + 5\,H_2O$ folgt sofort die Oxydation $Mn_2O_7 + 8\,MnO = 5\,Mn_2O_3$. Bei

den Versuchen IV und V laufen diese beiden Reaktionen gleichmässig und gleichzeitig ab, bei allen übrigen Beispielen zeigt sich eine gewisse Verzögerung des zweiten Stadiums (Reduktion) gegenüber dem ersten (Oxydation).

Den Versuchen VI, VII, VIII und XI liegen Prozesse zugrunde, welche in der Zeit t nach der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(B+fx)(A-fx) \quad \text{oder:} \quad \frac{dx}{dt} = (K_1 + Kfx')(A-fx_1)$$

verlaufen. Für diese ist die Sauerstoff übertragende Oxydationsstufe Mn_2O_3 von Bedeutung, aber erst durch Einführung eines Fluorids oder der Schwefelsäure in das Reaktionsgemisch wird der Koeffizient K zu Null reduziert, wodurch die Gleichung die Form $\frac{dx}{dt} = K_1(A-fx)$ annimmt.

Das Gleiche gilt von der Weinsäure, deren Oxydation ebenfalls unter Vermittlung einer Oxydationsstufe Mn^{III} vor sich geht, jedoch wird in diesem Falle durch die Weinsäure selbst der Koeffizient K zu Null reduziert.

Infolgedessen wird bei den Versuchen VI, VII, VIII, XI, XII, XIII, obwohl sie nach der vereinfachten Gleichung $\frac{dx}{dt} = K(A-fx)$ und unter Vermittlung eines intermediären Oxyds Mn^{III} verlaufen, keine Übereinstimmung zwischen dem Oxydations- und dem Reduktionsstadium beobachtet.

Bei den Versuchen VII, VIII, X, XII und XIII endlich ist der Übergang auf die höhere Oxydationsstufe ausschliesslich durch den Mangel an organischer Säure zu erklären, welche nicht nur zu CO_2 und H_2O, bzw. $\begin{matrix} CO-COOH \\ | \\ CO-COOH \end{matrix}$ oxydiert, sondern auch an Manganoxydul und -oxyd gebunden, also in Salze vom Typus Mn^{II} und Mn^{III} übergeführt wird. Infolge des Mangels an freier Säure unterliegt auch die salzartig an Mn^{III} gebundene Säure der Oxydation, wobei Mn_2O_3 frei gemacht wird und in MnO und MnO_2 zerfällt, von welchen MnO an organische Säure gebunden, MnO_2 dagegen ausgeschieden wird.

Die Grundsätze für die untersuchten Reaktionen sind daher die folgenden:

1. Die Basis aller Prozesse bildet die Bindung von OH oder O, und als Bindungsreaktionen sind es Prozesse der zweiten Ordnung.

2. In den meisten Fällen verläuft die Oxydation unter Vermittlung eines intermediären Oxyds.

3. Da die beiden Reaktionsstadien nicht parallel verlaufen, sondern

das zweite Stadium gegen das erste eine Verzögerung zeigt (1. Stadium: $Mn_2O_7 + 8\,MnO = 5\,Mn_2O_3$, 2. Stadium: $5\,Mn_2O_3 = 10\,MnO + 5\,O$) lassen sich die Zwischenprodukte ($2\,MnO\,.\,Mn_2O_3$; $4\,MnO\,.\,Mn_2O_3$ usw.) feststellen. Aus dieser Tatsache ergibt sich am überzeugendsten, dass eine Oxydation unter Vermittlung intermediärer Oxyde (Sauerstoffüberträger) vorliegt.

4. In jenen Fällen, wo die Reaktion unter Vermittlung intermediärer Bildungen vor sich geht, und der Koeffizient K der Gleichung $\frac{dx}{dt} = (K_1 + Kfx')(A - fx_1)$ zu Null wird, muss das Auftreten eines negativen Koeffizienten K_2 angenommen werden, welcher dem Betrage nach $= K$, wodurch die Gleichung $\frac{dx}{dt} = (K_1 + Kfx - K_2fx)(A - fx)$ in $\frac{dx}{dt} = K_1(A - fx)$ übergeht.

5. Jene Reaktionen, welche unter Bildung des intermediären Oxyds Mn_2O_3 vor sich gehen, sind durch eine Inkubationsperiode charakterisiert, während welcher die Reduktion im Sinne der Gleichung $Mn_2O_7 = 2\,MnO + 5\,O$ verläuft, wobei eine Aufspeicherung von Verbindungen vom Typus Mn^{III} stattfindet. Diese Verbindungen dienen während der Inkubationsperiode als Material für die Bildung des intermediären Oxyds.

Was die Kurven betrifft, so werden sie erhalten, indem als Abszisse die Reaktionsdauer, als Ordinate der Betrag für x aufgetragen wird, welcher der Menge des unveränderten Permanganats (entsprechend der Jodausscheidung aus Jodkalium) entspricht. Doch entsprechen diese Kurven nicht dem wirklichen Reaktionsverlauf. Es müssen vielmehr als Ordinaten die Beträge für fx aufgetragen werden, wie dies aus der von mir vorgenommenen Analyse dieser Kurven hervorgeht.

Die Geschwindigkeitsgleichung $\frac{dx}{dt} = K(A - fx)(B + fx)$ geht aus der Gleichung $\frac{dx}{dt} = (K_1 + Kfx')(A - fx_1)$ durch Substitution des Ausdrucks $\frac{K_1}{K} = B$ hervor. Wenn wir daher im Integral die Grössen für KB einsetzen, welche demselben für alle beobachteten Fälle entsprechen, so erhalten wir die Grösse $K_1 = KB$, aus welcher sich wiederum für jeden Zeitpunkt das der Hauptgleichung $\frac{dx}{dt} = K_1(A - fx_1)$ entsprechende x_1 berechnen lässt, woraus sich die x_1-Kurve ergibt. Dieselbe verläuft unterhalb der x-Kurve, welche der Gleichung $\frac{dx}{dt} = K(A - fx)$

$(B+fx)$ entspricht, und gibt uns ein graphisches Bild vom Hauptprozess. Der Unterschied der Ordinaten x und x_1 entspricht der Kurve für den Ausdruck $Kfx'(A-fx_1)$.

Über die Konstruktion dieser Kurven siehe meinen nächsten Aufsatz: „Über die Kinetik der chemischen Prozesse erster, zweiter, dritter usw. Ordnung".

Wird in der Höhe der Ordinate, welche der Anfangskonzentration des Mn_2O_7 (20 ccm) entspricht, eine zur Abszissenachse Parallele gezogen, so stellt diese Linie den Grenzwert dar, welchem sich im Verlaufe der Reaktion die Werte von x und fx nähern. Für die Inkubationsperiode ist die Grösse A_1 nicht gleich der Anfangskonzentration A, sondern kleiner als A, und wächst bis zu Ende der Inkubationsperiode, wo sie $= A$ wird. Werden daher auf der Ordinatenachse die Beträge für A_1 aufgetragen, so erhalten wir die Kurve der Inkubationsperiode, welche für die weitere Reaktionszeit mit der Abszissenachse parallel verläuft.

Als Beispiel habe ich drei Kurvenbilder für x und fx konstruiert, wobei in zwei Fällen auch die Kurven der Inkubationsperiode eingezeichnet sind.

In diesem Aufsatze habe ich das wertvolle mannigfaltige Material verwertet, welches das Buch Dr. A. Schiloffs enthält, um dessen Bedeutung im Sinne der chemischen Kinetik aufzuklären, dies um so mehr, als die von Schiloff angewendete Bestimmung der Endkonzentration von $KMnO_4$ aus der Jodausscheidung eine geeignete Methode zur Feststellung sauerstoffübertragender Zwischenproduckte ist, deren Bildung bisher nur angenommen, nicht aber bewiesen werden konnte. In meinen weitern Aufsätzen werde ich die Resultate meiner eigenen Versuche auf dem Gebiete der chemischen Kinetik besprechen.

Zunächst aber soll in einem Aufsatze: „Über die Kinetik der chemischen Prozesse erster, zweiter, dritter usw. Ordnung" auf Grund des in der Literatur bisher vorhandenen Materials mit Hilfe der mathematischen Analyse der gewöhnlichen Form der Geschwindigkeitsgleichung eine neue Gestalt gegeben werden, welche die innere Bedeutung dieser Gleichungen aufklärt und die chemischen Reaktionen selbst als einfache Folge des dritten Newtonschen Satzes: „Jede Aktion verursacht eine ihr gleiche Reaktion", darstellt. Hierdurch soll endlich der Nebel etwas zertreut werden, welcher noch das Gebiet der physikalischen Chemie verhüllt, — der Nebel, verursacht durch die Unzahl verschiedener Bezeichnungen; denn was wir nicht verstehen, wird auch durch Aufkleben einer Etikette nicht erklärt.

Verdampfungsstudien. VI.

Von

H. v. Jüptner.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 5. 12.)

In einer frühern Studie[1]) wurde auf die auch anderwärts mehrfach erwähnte Tatsache hingewiesen, dass die van der Waalssche Zustandsgleichung auf die Verdampfungsvorgänge nicht angewendet werden könne, weil diese Gleichung nur für eine einzige Phase — die flüssige oder die gasförmige — Geltung habe, während bei gleichzeitigem Vorhandensein beider Phasen Änderungen in der Oberflächenspannung (bzw. dem Binnendrucke) stattfinden, die dann auch bezüglich des übrigen Verhaltens erhebliche Abweichungen von der van der Waalsschen Zustandsgleichung bedingen[2]).

Wir sind daher auf empirische Gleichungen angewiesen, und wurden als solche in frühern Abhandlungen[3]) die folgenden aufgeführt:

1. Für die Dampfspannung von Flüssigkeiten die Gleichung von van der Waals:

$$\log \frac{p}{p_k} = f\left(\frac{T - T_k}{T}\right). \tag{1}$$

Es ergab sich jedoch, dass f von der Temperatur abhängig sei, entsprechend der Gleichung:

$$f = f_0 - a\frac{T}{T_k} + \frac{b.T}{T_k - \frac{a}{e+1}T},$$

so dass wir schliesslich zu der Gleichung:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 343 (1910).

[2]) Natürlich kann diese Gleichung für eine einzige Phase nur dann Geltung haben, wenn das Molekulargewicht des betrachteten Körpers ungeändert bleibt, wenn also weder Associationen, noch Dissociationen auftreten.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 738 (1906); **60**, 101, 114 (1907); **63**, 355, 379 (1908); **64**, 709 (1908); **73**, 173, 342 (1909).

$$\left.\begin{aligned}\log\frac{p}{p_k} &= \left[a\frac{T}{T_k} - f_0 - \frac{bT_k(e+1)}{(e+1)T_k - eT}\right]\cdot\frac{T_k - T}{T} \\ &= f_0 + a - f_0\frac{T_k}{T} - a\frac{T}{T_k} + \frac{b.T_k(e+1)}{(e+1)T_k - eT} \\ &\quad - \frac{b.T_k^2}{T}\cdot\frac{(e+1)}{[(e+1)T_k - eT]^2}\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

gelangen.

2. Die Mendelejeffsche Gleichung für die Dichte der Flüssigkeiten, sowie die Mathiassche Regel von der geraden Mittellinie haben gezeigt, dass sich die Beziehungen zwischen Temperatur und Dichte weit einfacher gestalten als jene zwischen Temperatur und Volumen. Da überdies die Dichte von der absoluten Menge der betrachteten Körper unabhängig ist, empfiehlt es sich, diese Grösse statt des Volumens in Rechnung zu ziehen.

Bezeichnen wir die Dichte der Flüssigkeit mit d, jene des gesättigten Dampfs mit D, so gelten folgende Gleichungen:

$$\frac{d+D}{2D_k} = 2 - \frac{T}{T_k} \quad (3)$$

$$\frac{d-D}{2D_k} = 2\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}} - \beta\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^2} + \frac{\delta\left(1-\frac{T}{T_k}\right)}{1+e\frac{T}{T_k}} \quad (4)$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{D_k} &= 2 - \frac{T}{T_k} + 2\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}} - \beta\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^2} + \frac{\delta\left(1-\frac{T}{T_k}\right)}{1+e\frac{T}{T_k}} \\ &= 1 + 2\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}} - \beta\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^2} \\ &\quad + \left(1+\frac{\delta}{1+e\frac{T}{T_k}}\right)\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^3}\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

und:

$$\left.\begin{aligned}\frac{D}{D_k} &= 2 - \frac{T}{T_k} - 2\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}} + \beta\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^2} - \frac{\delta\left(1-\frac{T}{T_k}\right)}{1+e\frac{T}{T_k}} \\ &= 1 - 2\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)} + \beta\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^2} \\ &\quad + \left(1-\frac{\delta}{1+e\frac{T}{T_k}}\right)\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^3}\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Alle diese Gleichungen liefern Werte, die mit den Beobachtungen in guter Übereinstimmung stehen[1]), doch lässt sich für die Dichte eine noch bessere Übereinstimmung erzielen, wenn man sich der nachstehenden Gleichungen bedient:

$$\frac{d+D}{2D_k} = 1+\alpha\left(1-\frac{T}{T_k}\right) \tag{7}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{D_k} &= 1+\alpha\left(1-\frac{T}{T_k}\right)+3\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)}-\beta\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^2} \\ &+\frac{\delta\left(1-\frac{T}{T_k}\right)}{1+e\frac{T}{T_k}} = 1+2\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}-\beta\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^2} \\ &+\left(\alpha+\frac{\delta}{1+e\frac{T}{T_k}}\right)\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^3} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

und:

$$\left.\begin{aligned} \frac{D}{D_k} &= 1+\alpha\left(1-\frac{T}{T_k}\right)-2\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)}+\beta\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^2} \\ &-\frac{\delta\left(1-\frac{T}{T_k}\right)}{1+e\frac{T}{T_k}} = 1-2\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}+\beta\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^2} \\ &+\left(\alpha-\frac{\delta}{1+e\frac{T}{T_k}}\right)\sqrt[3]{\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^3} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Weitere Betrachtungen führten zu der Annahme idealer Flüssigkeiten, welche entweder ohne Dampfentwicklung erwärmt werden können, oder bei welchen der entwickelte Dampf keine kapillare Anziehung auf die Flüssigkeit ausübt. Bezeichnen wir die Dichte einer solchen idealen Flüssigkeit mit d', so ist:

$$\begin{aligned} \frac{d'}{D_k} &= 4-2\frac{T}{T_k} \\ &= 2\left(2-\frac{T}{T_k}\right) \end{aligned} \tag{10}$$

oder das ideale Volumen:

[1]) Welche Vereinfachungen diese Gleichungen bei niedern, bzw. bei hohen Temperaturen erhalten können, wurde a. a. O. erwähnt.

$$\frac{v'}{v_k} = \frac{D_k}{d'} = \frac{1}{4-2\frac{T}{T_k}}. \tag{11}$$

Unter der weitern Voraussetzung, dass der Binnendruck $\pi = \frac{a}{v^2} = a \,.\, d^2$ sei, erhalten wir schliesslich noch, wenn a = konst. ist:

$\frac{T}{T_k} = 0$	$\frac{d'}{D_k} = 4$	$\frac{v'}{v_k} = 0{\cdot}25000$	$\frac{\pi'}{\pi_k} = 16{\cdot}00$
0·1	3·8	0·26315	14·44
0·2	3·6	0·27777	12·96
0·3	3·4	0·29411	11·56
0·4	3·2	0·31250	10·24
0·5	3·0	0·33333	9·00
0·6	2·8	0·35714	7·84
0·7	2·6	0·38461	6·76
0·8	2·4	0·41667	5·76
0·9	2·2	0·45454	4·84
1·0	2·0	0·50000	4·00
1·1	1·8	0·55556	3·24
1·2	1·6	0·62500	2·56
1·3	1·4	0·71428	1·96
1·4	1·2	0·83333	1·44
1·5	1·0	1·00000	1·00
2·0	0	∞	0·00

Nach Sutherland-Mills gilt für die innere latente Verdampfungswärme:

$$\lambda = \mu' \left(\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}\right),$$

also für unsere ideale Flüssigkeit, für welche $D = 0$ wird:

$$\begin{aligned} \lambda' &= \mu' \sqrt[3]{d'} \\ &= \mu' \sqrt[3]{\left(4-2\frac{T}{T_k}\right) D_k} \\ &= 1{\cdot}2599\, \mu' \,(D_k)^{1/3} \,.\, \left(2-\frac{T}{T_k}\right)^{1/3} \\ &= B\left(2-\frac{T}{T_k}\right)^{1/3}. \end{aligned} \tag{12}$$

Da nun diese innere Verdampfungswärme dazu dient, um den Binnendruck π zu überwinden, so haben wir bei unserer idealen Flüssigkeit auch:

$$\lambda' = \frac{\pi'}{d'} = \frac{\pi'}{2\,D_k \cdot \left(2 - \frac{T}{T_k}\right)},$$

und hieraus folgt:

$$\pi' = 2\,B \cdot D_k \left(2 - \frac{T}{T_k}\right)^{4/3}. \tag{13}$$

Weiter ist aber:

$$a = \pi \cdot v^2 = \frac{\pi}{d^2}$$

und daher:

$$a' = \frac{2 \cdot B \cdot D_k \left(2 - \frac{T}{T_k}\right)^{4/3}}{4\,D_k^2 \left(2 - \frac{T}{T_k}\right)^2} = \frac{B}{2\,D_k}\left(2 - \frac{T}{T_k}\right)^{-2/3} \tag{14}$$

Mittels dieser Gleichungen erhalten wir die folgenden Werte:

$\frac{T}{T_k}$	$2 - \frac{T}{T_k}$	$\frac{\lambda'}{B} = \sqrt[3]{2 - \frac{T}{T_k}}$	$a' \cdot \frac{2D_k}{B} = \left(2 - \frac{T}{T_k}\right)^{-2/3}$	$\frac{\pi'}{2BD_k} = \left(2 - \frac{T}{T_k}\right)^{4/3}$
0	2·0	1·260	0·6299	2·520
0·1	1·9	1·238	0·6527	2·347
0·2	1·8	1·216	0·6758	2·190
0·3	1·7	1·193	0·7021	2·029
0·4	1·6	1·169	0·7310	1·872
0·5	1·5	1·145	0·7613	1·717
0·6	1·4	1·119	0·7991	1·566
0·7	1·3	1·098	0·8387	1·442
0·8	1·2	1·063	0·8855	1·275
0·9	1·1	1·032	0·9384	1·136
1·0	1·0	1·000	1·0000	1·000
1·5	0·5	0·7936	1·587	0·6299
2·0	0·0	0·0000	∞	0·0000

Die Werte π' weichen von den früher gefundenen wesentlich ab, was von der Veränderlichkeit von a' herrührt. a' wächst mit der Temperatur und erreicht für $2\,T_k$ den Wert ∞. Dieses im ersten Augenblick überraschende Verhalten erklärt sich jedoch daraus, dass a den Binnendruck für den Fall darstellt, dass die Volumeinheit gerade die Gewichtseinheit enthält. Da nun die Gewichtseinheit bei $2\,T_k$ den Raum ∞ einnimmt, muss, um sie auf die Volumeinheit zu kompri-

mieren, ein Druck ∞ angewendet werden, und das wäre eben der Binnendruck unserer idealen Flüssigkeit unter diesen Umständen. Steht die Flüssigkeit mit ihrem Dampf in Berührung, so scheint a mit steigender Temperatur kleiner zu werden. Dies rührt wohl daher, dass von dem a der Flüssigkeit jenes des Dampfs in Abzug zu bringen ist.

Da nun $\frac{d'}{D_k} = 2\left(2 - \frac{T}{T_k}\right)$ und $\left(\frac{d'}{D_k}\right)^{1/3}$ der mittlern Molekulardistanz (ϱ) proportional ist, haben wir:

$$\frac{\lambda'}{\lambda_k} = \frac{\varrho}{\varrho'_k}$$

$$\frac{\pi'}{\pi_k} = \left(\frac{\varrho'}{\varrho'_k}\right)^{4/3}$$

und:

$$\frac{a'}{a'_k} = \left(\frac{\varrho'_k}{\varrho'}\right)^{4/3}$$

Fig. 1 stellt das Verhalten idealer und realer Flüssigkeiten in einem Diagramm dar. IV 2 ist die Dichte der idealen Flüssigkeit, während IV K jene der realen, OK aber die Dichte des gesättigten Dampfs darstellt. Hierbei ist allerdings auf die Druckänderungen keine Rücksicht

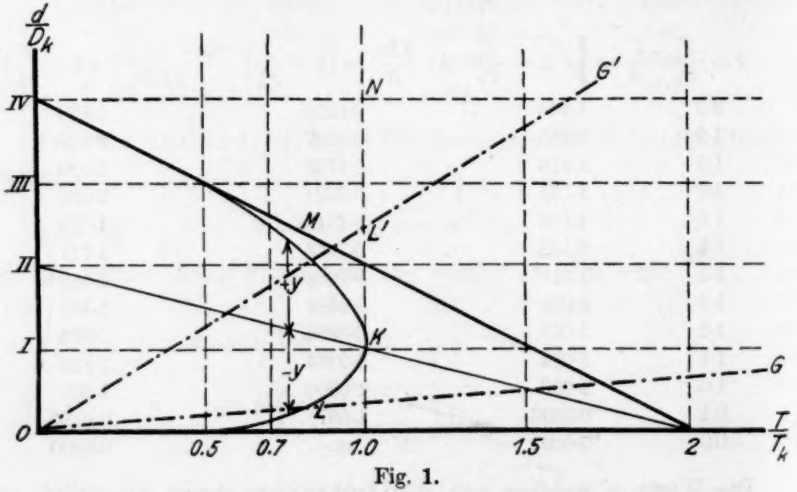


Fig. 1.

genommen, was aber bei der ausserordentlich kleinen Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten zulässig erscheint. Berücksichtigt man auch diese, so wird man für die Dichte der idealen Flüssigkeit gerade Linien erhalten, die mit wachsendem Drucke immer steiler verlaufen, die aber alle die Temperaturachse im Punkte $T = 2T_k$ schneiden.

In unserer Figur stellt also die Kurve IV KO die Dichte von ge-

sättigtem Dampf und Flüssigkeit dar; sie ist eine Grenzkurve, welche dem Nebeneinanderexistieren von Dampf und Flüssigkeit entspricht. Anderseits stellt die strichpunktierte Linie OG die Abhängigkeit der Dampfdichte von der Temperatur bei einem so niedern konstanten Drucke dar, dass für denselben die Gültigkeit der Gasgesetze angenommen werden kann. Kühlt man den Dampf unter diesen Umständen von seiner hohen Temperatur aus ab, so wird die Dichte des Gases, der Geraden GO folgend, immer kleiner werden. Im Punkte L schneidet diese Linie unsere Grenzkurve OK, und es wird daher Kondensation eintreten. Hierbei bildet sich Flüssigkeit von der Dichte M, während Dampf von der Dichte L unkondensiert bleibt. Bei weiterer Abkühlung wird immer mehr Dampf kondensiert, während sich seine Dichte, der Kurve LO folgend, immer mehr verringert.

Die Isobaren der Gase werden deshalb mehr oder minder flach verlaufende Kurven sein, welche die Dichtenkurve des gesättigten Dampfs, bzw. ihre Tangente KN schneiden. In diesem Schnittpunkte beginnt die Kondensation.

Die Vorgänge bei der Abkühlung eines sehr hochgespannten Dampfs ergeben sich dann in folgender Weise. Nehmen wir auch für diesen — einfachheitshalber — die Gültigkeit der Gasgesetze an, so erfolgt seine Dichtenänderung längs der Kurve $G'O$, bis diese im Punkte L' die Tangente KN schneidet. Nun beginnt die Kondensation, wobei Flüssigkeit von der kritischen Dichte gebildet wird. Sie schreitet bei weiterer Abkühlung längs der Kurven K IV (für die Flüssigkeit) und KO (für den Dampf) fort.

Nun lässt sich die Dichte des gesättigten Dampfs und der realen Flüssigkeit aus der Dichte der idealen (bzw. aus der „Mittellinie" II 2) ableiten, und haben wir zu diesem Zwecke oben bereits einige Gleichungen für $\frac{d-D}{2D_k}=y$ mitgeteilt. Dieselben sind jedoch sehr kompliziert, und es soll nun versucht werden, einen einfachen Ausdruck für diese Grösse zu finden. Zu diesem Zwecke verschieben wir das Diagramm der Fig. 1 in der in Fig. 2 dargestellten Weise so, dass die

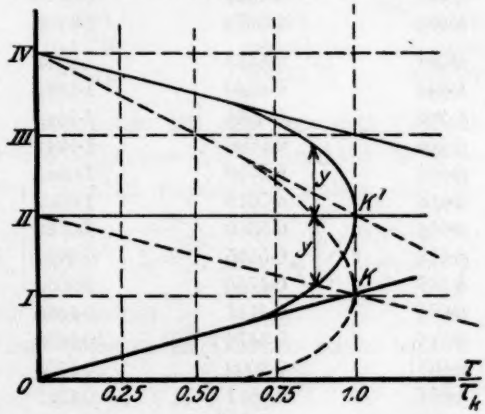


Fig. 2.

Mittellinie II K horizontal zu liegen kommt, wodurch die Kurve OK IV symmetrisch wird.

Diese Kurve entspricht ziemlich annähernd einer kubischen Parabel von der Scheitelgleichung:

$$y^3 = 8\left(1 - \frac{T}{T_k}\right),$$

woraus folgt:

$$y = 2\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}. \tag{15}$$

Nun sind aber in Wirklichkeit die Dichten beim absoluten Nullpunkte nicht genau $4\,D_k$ (für Fluorbenzol etwa $d_0 = 3{\cdot}87\,D_k$) — was möglicherweise von Änderungen der Molekulargrösse herrühren kann. Diesem Umstande lässt sich in der Weise Rechnung tragen, dass wir statt des Koeffizienten 2 für Fluorbenzol den Wert 1·91 einsetzen.

Zum Vergleiche benutzen wird zunächst die früher angegebenen Werte und erhalten so für Fluorbenzol:

$1 - \frac{T}{T_k}$	$\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}$	$1{\cdot}91\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}$	$\frac{a-D}{2D_k}$ (beob.)	Differenz
1·000	1·0000	1·9100	(1·9350)	+ 0·0250
0·360	0·7114	1·3587	(1·3309)	— 0·0278
0·344	0·7007	1·3383	1·3078	— 0·0305
0·317	0·6813	1·3010	1·2774	— 0·0238
0·298	0·6679	1·2758	1·2517	— 0·0241
0·267	0·6439	1·2262	1·2112	— 0·0150
0·243	0·6240	1·1881	1·1770	— 0·0111
0·223	0·6064	1·1544	1·1467	— 0·0077
0·206	0·5906	1·1242	1·1199	— 0·0043
0·191	0·5759	1·0961	1·0938	— 0·0023
0·168	0·5518	1·0501	1·0685	+ 0·0184
0·154	0·5360	1·0199	1·0211	+ 0·0012
0·133	0·5105	0·9712	0·9771	+ 0·0059
0·107	0·4748	0·9031	0·9108	+ 0·0067
0·071	0·4141	0·7875	0·7980	+ 0·0105
0·042	0·3476	0·6608	0·6691	+ 0·0083
0·027	0·3000	0·5703	0·5733	+ 0·0040
0·017	0·2571	0·4887	0·4916	+ 0·0029
0·008	0·2000	0·3802	0·3933	+ 0·0131
0	0	0	0	0

Ziehen wir zum Vergleiche die neuern Daten Sidney Youngs

über die Dichten des gesättigten Dampfs[1]) heran, so ergibt sich das aus den Beobachtungsdaten abgeleitete:

$$y = \frac{d - D}{2\,D_k} = 2 - \frac{T}{T_k} - \frac{D}{D_k},$$

während wir mittels der früher gegebenen Gleichung y wie folgt berechnen:

$1 - \frac{T}{T_k}$	$\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}$	$1{\cdot}91\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}$	y (ber.)	Differenz
0·3691	0·7173	1·3700	1·3609	— 0·0091
0·3513	0·7057	1·3479	1·3404	— 0·0075
0·3334	0·6934	1·3244	1·3192	— 0·0052
0·3155	0·6808	1·2995	1·2970	— 0·0025
0·2976	0·6676	1·2751	1·2740	— 0·0011
0·2798	0·6540	1·2491	1·2501	+ 0·0010
0·2619	0·6397	1·2180	1·2247	+ 0·0067
0·2440	0·6249	1·1897	1·1985	+ 0·0088
0·2262	0·6093	1·1600	1·1699	+ 0·0099
0·2083	0·5928	1·1278	1·1404	+ 0·0123
0·1904	0·5753	1·0950	1·1082	+ 0·0132
0·1725	0·5567	1·0594	1·0738	+ 0·0144
0·1547	0·5368	1·0214	1·0365	+ 0·0151
0·1368	0·5152	0·9803	0·9965	+ 0·0162
0·1189	0·4917	0·9354	0·9525	+ 0·0171
0·1011	0·4659	0·8863	0·9024	+ 0·0161
0·0832	0·4365	0·8302	0·8459	+ 0·0157
0·0653	0·4027	0·7658	0·7806	+ 0·0148
0·0474	0·3619	0·6881	0·7009	+ 0·0128
0·0296	0·3093	0·5870	0·5958	+ 0·0088
0·0117	0·2270	0·4314	0·4377	+ 0·0063

Eine Vergleichung der berechneten mit den aus den Beobachtungen abgeleiteten Werten von y zeigt, dass die Unterschiede zwischen beiden sich mit der Temperatur ziemlich regelmässig ändern, dass also offenbar in dem Ausdrucke $1{\cdot}93\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}$ oder $A\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}$ der Koeffizient A keine Konstante sein könne.

Aus der ersten der beiden vorstehenden Tabellen ergibt sich:

$$A = 1{\cdot}953 - 0{\cdot}291\left(1 - \frac{T}{T_k}\right),$$

und mit diesem Koeffizienten erhält man folgende Werte:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 624 (1909).

$1-\frac{T}{T_k}$	$A=1{\cdot}953-0{\cdot}291\left(1-\frac{T}{T_k}\right)$	y (ber.)	y (beob.)	Differenz
1	1·6590	1·6590	(1·9350)	(+0·2760)
0·360	1·8482	1·3148	(1·3309)	(0·0161)
0·344	1·8529	1·2983	1·3078	0·0095
0·317	1·8608	1·2678	1·2774	0·0096
0·298	1·8663	1·2465	1·2517	0·0052
0·267	1·8753	1·2075	1·2112	0·0037
0·243	1·8823	1·1746	1·1770	0·0024
0·223	1·8881	1·1449	1·1467	0·0018
0·206	1·8939	1·1185	1·1199	0·0014
0·191	1·8974	1·0927	1·0938	0·0011
0·168	1·9041	1·0507	1·0685	0·0178
0·154	1·9082	1·0228	1·0216	−0·0012
0·133	1·9143	0·9773	0·9771	−0·0002
0·107	1·9219	0·9125	0·9108	−0·0017
0·071	1·9323	0·8002	0·7980	−0·0022
0·042	1·9408	0·6746	0·6691	−0·0055
0·027	1·9451	0·5835	0·5734	−0·0101
0·017	1·9470	0·5006	0·4916	−0·0090
0·008	1·9497	0·3899	0·3933	−0·0034
0	1·9500	0	0	±0

Nach den neuern Angaben Sidney Youngs über die Dichte des gesättigten Dampfs hingegen ergibt sich:

$$A = 1{\cdot}95 - 0{\cdot}135\left(1-\frac{T}{T_k}\right),$$

womit man folgende Werte erhält:

$1-\frac{T}{T_k}$	$A=1{\cdot}95-0{\cdot}135\left(1-\frac{T}{T_k}\right)$	y (ber.)	y (beob.)	Differenz
1	1·8650	1·8650	(1·9350)	(+0·0070)
0·3691	1·9002	1·3630	1·3609	−0·0021
0·3513	1·9026	1·3426	1·3404	−0·0012
0·3334	1·9050	1·3209	1·3192	−0·0017
0·3155	1·9074	1·2986	1·2970	−0·0016
0·2976	1·9112	1·2759	1·2740	−0·0019
0·2798	1·9122	1·2506	1·2501	−0·0005
0·2619	1·9146	1·2248	1·2247	−0·0001
0·2440	1·9171	1·1980	1·1985	+0·0005
0·2262	1·9195	1·1696	1·1699	+0·0003
0·2083	1·9219	1·1393	1·1401	+0·0008
0·1904	1·9243	1·1070	1·1082	+0·0012
0·1725	1·9267	1·0725	1·0738	+0·0013
0·1547	1·9291	1·0355	1·0365	+0·0010
0·1368	1·9315	0·9951	0·9965	+0·0014
0·1189	1·9339	0·9509	0·9525	+0·0016
0·1011	1·9364	0·9022	0·9024	+0·0002

$1-\frac{T}{T_k}$	$A = 1{\cdot}95 - 0{\cdot}135\left(1-\frac{T}{T_k}\right)$	y (ber.)	y (beob.)	Differenz
0·0832	1·9388	0·8463	0·8459	−0·0004
0·0653	1·9412	0·7817	0·7806	−0·0011
0·0474	1·9436	0·7034	0·7009	−0·0025
0·0296	1·9460	0·6019	0·5958	−0·0061
0·0117	1·9484	0·4423	0·4377	−0·0046

Berechnen wir die Dichte des gesättigten Dampfs mittels der Mittellinie $2-\frac{T}{T_k}$ nach der Gleichung: $\frac{D}{D_k} = 2-\frac{T}{T_k} - y$, so erhalten wir keine allzu gute Übereinstimmung, was sich darauf zurückführen lässt, dass die Flüssigkeitsdichte beim absoluten Nullpunkte nicht genau viermal so gross ist wie die kritische Dichte. Nimmt man hierauf Rücksicht, so ergibt sich aus unserer Gleichung:

$$A = 1{\cdot}953 - 0{\cdot}291\left(1-\frac{T}{T_k}\right)$$

für den dem absoluten Nullpunkte entsprechenden Punkt der Mittellinie der Wert $1{\cdot}953 = 2{\cdot}000 - 0{\cdot}065$, und wir müssten daher an den nach obigem berechneten Dichten die Korrektur $-0{\cdot}065\left(1-\frac{T}{T_k}\right)$ anbringen. Die folgende Tabelle stellt die Rechnungsergebnisse zusammen:

$-\frac{T}{T_k}$	$\frac{D}{D_k} = 2-\frac{T}{T_k} - y$	$\frac{D}{D_k}$ (beob.)	Differenz	Korrektur $-0{\cdot}065\left(1-\frac{T}{T_k}\right)$	$\frac{D}{D_k}$ (korr.)	Differenz
0·360	0·0452	(0·0291)	(− 0·0161)	− 0·0234	0·0218	(+ 0·0073)
0·344	0·0457	0·0120	− 0·0337	− 0·0224	0·0233	− 0·0113
0·317	0·0492	0·0180	− 0·0312	− 0·0206	0·0286	− 0·0106
0·298	0·0515	0·0240	− 0·0275	− 0·0194	0·0321	− 0·0081
0·267	0·0595	0·0350	− 0·0245	− 0·0176	0·0419	− 0·0069
0·243	0·0684	0·0470	− 0·0210	− 0·0158	0·0526	− 0·0056
0·223	0·0781	0·0580	− 0·0201	− 0·0145	0·0636	− 0·0056
0·206	0·0875	0·0700	− 0·0175	− 0·0134	0·0741	− 0·0041
0·191	0·0983	0·0820	− 0·0163	− 0·0124	0·0859	− 0·0039
0·168	0·1173	0·0940	− 0·0233	− 0·0109	0·1064	− 0·0124
0·154	0·1312	0·1190	− 0·0122	− 0·0101	0·1211	− 0·0021
0·133	0·1557	0·1450	− 0·0107	− 0·0086	0·1471	− 0·0021
0·107	0·1945	0·1870	− 0·0075	− 0·0070	0·1875	− 0·0005
0·071	0·2708	0·2680	− 0·0028	− 0·0046	0·2662	+ 0·0018
0·042	0·3674	0·3690	+ 0·0024	− 0·0027	0·3647	+ 0·0043
0·027	0·4435	0·4500	+ 0·0065	− 0·0017	0·4418	+ 0·0082
0·017	0·5164	0·5240	+ 0·0076	− 0·0011	0·5153	+ 0·0087
0·008	0·6109	0·6150	+ 0·0041	− 0·0005	0·6104	+ 0·0046

Benutzen wir in gleicher Weise die neuern Angaben Sidney

Youngs, so ist $A = 1{\cdot}95 - 0{\cdot}135\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)$; eine Korrektur kann hier unterbleiben:

$1 - \frac{T}{T_k}$	$\frac{D}{D_k} = 2 - \frac{T}{T_k} - y$	$\frac{D}{D_k}$ (beob.)	Differenz
0·3691	0·0061	0·00815	+ 0·0021
0·3513	0·0087	0·01086	+ 0·0022
0·3334	0·0125	0·01422	+ 0·0017
0·3155	0·0169	0·01845	+ 0·0015
0·2976	0·0217	0·02357	+ 0·0019
0·2798	0·0292	0·02973	+ 0·0005
0·2619	0·0371	0·03716	+ 0·0001
0·2440	0·0460	0·04599	0·0000
0·2262	0·0566	0·05625	− 0·0003
0·2083	0·0690	0·06821	− 0·0008
0·1904	0·0834	0·08221	− 0·0012
0·1725	0·1000	0·09874	− 0·0013
0·1547	0·1192	0·11826	− 0·0010
0·1368	0·1201	0·14029	+ 0·0202
0·1189	0·1680	0·16641	− 0·0016
0·1011	0·1989	0·19873	− 0·0002
0·0832	0·2369	0·23731	+ 0·0034
0·0653	0·2836	0·28468	+ 0·0011
0·0474	0·3440	0·34650	+ 0·0025
0·0296	0·4277	0·43379	+ 0·0061
0·0117	0·5694	0·57398	+ 0·0036

Gehen wir nun — um ein anderes Beispiel zu wählen — zum Ammoniak über, so können wir auch hier wieder zunächst den Mittelwert $A = 1{\cdot}94473$ benutzen, wodurch wir erhalten:

$1 - \frac{T}{T_k}$	$\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}$	$1{\cdot}9447\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}$	$\frac{d - D}{2D_k}$ (beob.)	Differenz
1	1	(1·9447)	(2·0400)	(+ 0·0953)
0·4485	0·7654	(1·4885)	(1·4609)	(− 0·0276)
0·4356	0·7581	(1·4743)	(1·4486)	(− 0·0257)
0·4233	0·7508	(1·4601)	(1·4359)	(− 0·0125)
0·4124	0·7444	(1·4477)	(1·4233)	(− 0·0244)
0·3985	0·7359	(1·4311)	(1·4107)	(− 0·0204)
0·3861	0·7279	(1·4156)	(1·3979)	(− 0·0177)
0·3738	0·7203	(1·4008)	(1·3851)	(− 0·0149)
0·3614	0·7124	(1·3854)	(1·3723)	(− 0·0131)
0·3490	0·6992	(1·3598)	(1·3591)	(− 0·0007)
0·3366	0·6957	(1·3529)	(1·3456)	(+ 0·0073)
0·3243	0·6871	1·3362	1·3235	− 0·0127
0·3119	0·6781	1·3187	1·3082	− 0·0105

$1-\frac{T}{T_k}$	$\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$	$1{\cdot}9447\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$	$\frac{d-D}{2D_k}$ (beob.)	Differenz
0·2995	0·6691	1·3012	1·2923	— 0·0087
0·2871	0·6596	1·2827	1·2759	— 0·0068
0·2748	0·6501	1·2643	1·2589	— 0·0054
0·2624	0·6402	1·2450	1·2410	— 0·0040
0·2500	0·6299	1·2250	1·2225	— 0·0025
0·2376	0·6193	1·2044	1·2029	— 0·0015
0·2252	0·6084	1·1832	1·1778	— 0·0054
0·2129	0·5972	1·1614	1·1605	— 0·0009
0·2005	0·5833	1·1383	1·1380	— 0·0003
0·1881	0·5729	1·1141	1·1147	+ 0·0006
0·1757	0·5601	1·0892	1·0904	+ 0·0012
0·1634	0·5468	1·0634	1·0650	+ 0·0016
0·1510	0·5325	1·0356	1·0384	+ 0·0028
0·1386	0·5175	1·0064	1·0100	+ 0·0036
0·1262	0·5018	0·9759	0·9798	+ 0·0029
0·1139	0·4847	0·9446	0·9476	+ 0·0030
0·1015	0·4664	0·9070	0·9131	+ 0·0061
0·0891	0·4467	0·8687	0·8765	+ 0·0078
0·0767	0·4249	0·8263	0·8367	+ 0·0104
0	0	0	0	± 0

Auch hier zeigt sich wieder, dass die Unterschiede von berechneten und beobachteten Werten von y sich mit der Temperatur ziemlich regelmässig ändern. Wir können diesem Umstande am einfachsten in der Weise Rechnung tragen, dass wir statt $1{\cdot}9447\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$ den Ausdruck:

$$A = 1{\cdot}98 - 0{\cdot}174\left(1-\frac{T}{T_k}\right)$$

benutzen, mit welchem wir folgende Werte erhalten:

$1-\frac{T}{T_k}$	$A = 1{\cdot}98 - 0{\cdot}174\left(1-\frac{T}{T_k}\right)$	y (ber.)	y (beob.)	Differenz
0·4485	1·90365	(1·4571)	(1·4609)	(+ 0·0038)
0·4356	1·90595	(1·4449)	(1·4486)	(+ 0·0037)
0·4233	1·90804	(1·4324)	(1·4359)	(+ 0·0035)
0·4124	1·90989	(1·4217)	(1·4233)	(+ 0·0016)
0·3985	1·91225	(1·4072)	(1·4107)	(+ 0·0035)
0·3861	1·91466	(1·3937)	(1·3979)	(+ 0·0042)
0·3738	1·91645	(1·3804)	(1·3858)	(+ 0·0047)
0·3614	1·91856	(1·3644)	(1·3723)	(+ 0·0079)
0·3490	1·92067	(1·3429)	(1·3531)	(+ 0·0162)
0·3366	1·92278	(1·3277)	(1·3456)	(+ 0·0179)
0·3243	1·92487	1·3226	1·3225	+ 0·0009
0·3119	1·92698	1·3067	1·3082	+ 0·0015

$1-\frac{T}{T_k}$	$A=1{\cdot}98-0{\cdot}174\left(1-\frac{T}{T_k}\right)$	y (ber.)	y (beob.)	Differenz
0·2995	1·92908	1·2907	1·2923	+ 0·0016
0·2871	1·93119	1·2738	1·2759	+ 0·0021
0·2748	1·93328	1·2568	1·2589	+ 0·0021
0·2624	1·93539	1·2391	1·2410	+ 0·0020
0·2500	1·93750	1·2204	1·2225	+ 0·0021
0·2376	1·93961	1·2012	1·2029	+ 0·0017
0·2252	1·94172	1·1813	1·1728	— 0·0035
0·2129	1·94381	1·1698	1·1605	— 0·0003
0·2005	1·94591	1·1389	1·1380	— 0·0009
0·1881	1·94802	1·1160	1·1147	— 0·0013
0·1757	1·95013	1·0923	1·0904	— 0·0019
0·1634	1·95222	1·0675	1·0650	— 0·0025
0·1520	1·95433	1·0407	1·0384	— 0·0023
0·1386	1·95644	1·0125	1·0100	— 0·0025
0·1263	1·95855	0·9828	0·9798	— 0·0030
0·1139	1·96064	0·9503	0·9476	— 0·0027
0·1015	1·96274	0·9154	0·9131	— 0·0023
0·0891	1.96486	0·8777	0·8765	— 0·0012
0·0767	1·96697	0·8358	0·8367	+ 0·0009
0	1·98000	0	0	0

Als letztes Beispiel möge die Kohlensäure angeführt werden, bei welcher wir uns des einfachen Ausdrucks:

$$\frac{d-D}{2D_k}=1{\cdot}9\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$$

bedienen können.

Wir erhalten so die folgenden Zahlen:

$1-\frac{T}{T_k}$	$\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$	$1{\cdot}9\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$	$2-\frac{T}{T_k}-\frac{d}{D_k}$	Differenz
0·20158	0·547	1·1148	1·1216	+ 0·0068
0·18515	0·570	1·0826	1·0910	+ 0·0084
0·16872	0·553	1·0505	1·0584	+ 0·0079
0·15230	0·534	1·0140	1·0232	+ 0·0092
0·13587	0·514	0·9771	0·9848	+ 0·0077
0·11944	0·492	0·9346	0·9425	+ 0·0079
0·10301	0·469	0·8906	0·8957	+ 0·0051
0·08658	0·443	0·8419	0·8437	+ 0·0018
0·07015	0·412	0·7830	0·7835	+ 0·0005
0·05373	0·378	0·7182	0·7117	— 0·0065
0·03730	0·333	0·6331	0·6257	— 0·0074
0·02098	0·276	0·5242	0·5081	— 0·0161
0·0045	0·169	0·3211	0·2701	— 0·0510
0·0011	0·126	0·2394	0·1627	— 0·0767
0	0	0	0	0

Fig. 3 gibt schliesslich ein Dichten-Temperaturdiagramm der Kohlensäure, welches ausser der Mathiasschen Mittellinie und der Dichte der idealen flüssigen Kohlensäure, auch jene der realen, ihres gesättigten

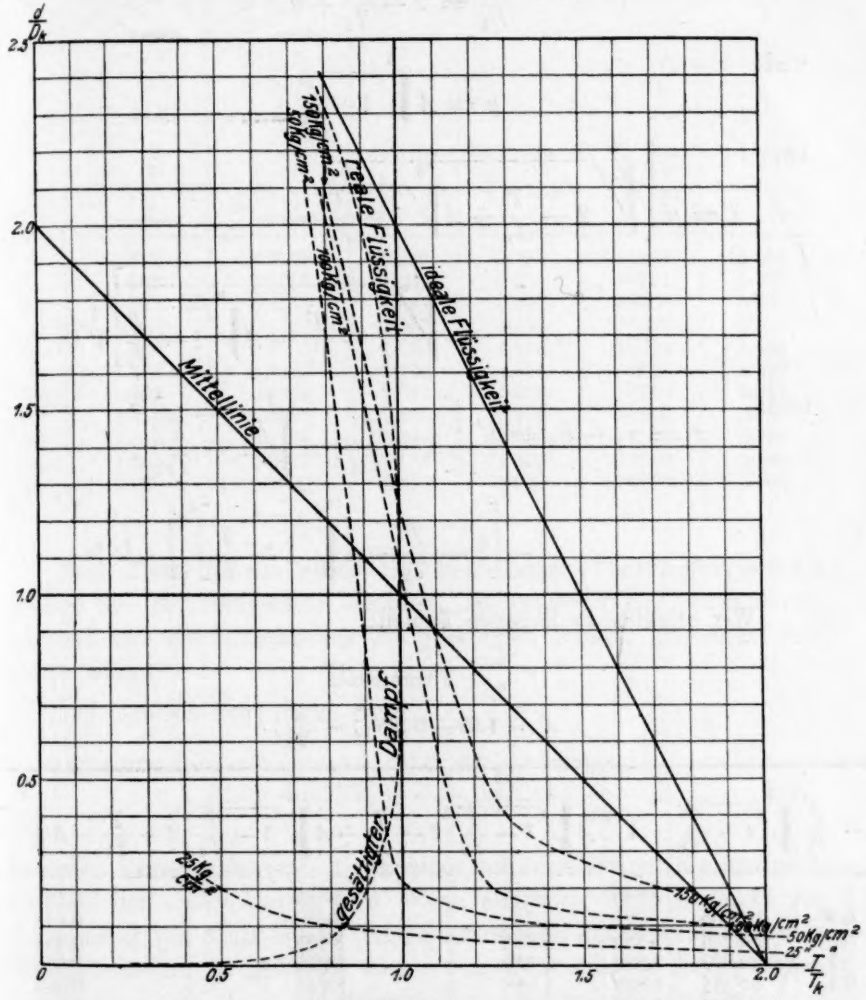


Fig. 3.

Dampfs und der ungesättigten Kohlensäure bei 25, 50, 100 und 150 kg Druck zur Darstellung bringt. Es illustriert die schon früher besprochenen Vorgänge bei der Abkühlung von Kohlensäure bei konstantem Druck.

Benutzen wir auch hier wieder die Sutherland-Millssche Gleichung:

$$\lambda = \mu' \left(\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}\right),$$

so haben wir, weil:

$$\frac{D}{D_k} = 2 - \frac{T}{T_k} - y,$$

$$\frac{d}{D_k} = 2 - \frac{T}{T_k} + y$$

und:

$$y = A\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}$$

ist,

$$\lambda = \mu'\left[\sqrt[3]{2 - \frac{T}{T_k} + A\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}} - \sqrt[3]{2 - \frac{T}{T_k} - A\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}}\right]\sqrt[3]{D_k}$$

und:

$$\pi = \pi_p - \pi_d = \mu'\left\{\left[2 - \frac{T}{T_k} + A\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}\right]^{4/3} - \left[2 - \frac{T}{T_k} - A\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}\right]^{4/3}\right\} \cdot D_k^{4/3}.$$

Wir erhalten so folgende Zahlen:

Fluorbenzol:

$$A = 1{\cdot}95 - 0{\cdot}135\left(1 - \frac{T}{T_k}\right).$$

$1-\frac{T}{T_k}$	$\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$	A	$A\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$	$2-\frac{T}{T_k}+A\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$	$2-\frac{T}{T_k}-A\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$
1	1	1·815	1·815	3·815	0·185
0·9	0·9655	1·821	1·758	3·658	0·142
0·8	0·9283	1·825	1·694	3·494	0·106
0·7	0·8879	1·830	1·625	3·325	0·075
0·6	0·8434	1·836	1·548	3·148	0·052
0·5	0·7937	1·843	1·463	2·963	0·037
0·4	0·7368	1·851	1·364	2·764	0·036
0·3	0·6694	1·860	1·245	2·545	0·055
0·2	0·5848	1·871	1·094	2·294	0·106
0·1	0·4642	1·887	0·876	1·976	0·224
0	0	1·950	0	1·000	1·000

Aus diesen Daten ergibt sich weiter:

$\frac{T}{T_k}$	$\sqrt[3]{2-\frac{T}{T_k}+A\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}}$	$\sqrt[3]{2-\frac{T}{T_k}-A\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}}$	$\frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu^3 D_k}}$	$\frac{\pi_\mu}{\sqrt[3]{\mu' D_k^4}}$	$\frac{\pi_d}{\sqrt[3]{\mu' D_k^4}}$	$\frac{\pi_\mu - \pi_d}{\sqrt[3]{\mu' D_k^4}} = \frac{\pi}{\sqrt[3]{\mu' D_k^4}}$
0	1·562	0·5698	0·992	5·959	0·1054	5·854
0·1	1·541	0·5217	1·019	5·634	0·0741	5·560
0·2	1·517	0·4733	1·044	5·302	0·0502	5·252
0·3	1·489	0·4217	1·067	4·916	0·0316	4·884
0·4	1·466	0·3733	1·093	4·613	0·0194	4·594
0·5	1·436	0·3332	1·103	4·254	0·0123	4·242
0·6	1·403	0·3302	1·073	3·880	0·0119	3·868
0·7	1·365	0·3303	0·985	3·474	0·0209	3·453
0·8	1·319	0·4733	0·846	3·026	0·0502	2·976
0·9	1·255	0·6073	0·648	2·480	0·1360	2·344
1·0	1·000	1·0000	0·000	1·000	1·0000	0·000

Nach dieser Tabelle würde die innere latente Verdampfungswärme anfangs mit der Temperatur wachsen, um später wieder abzunehmen, während sich der Binnendruck des gesättigten Dampfs umgekehrt verhalten würde.

Die Ursache liegt darin, dass

$$\left[1{\cdot}95 - 0{\cdot}135\left(1-\frac{T}{T_k}\right)\right]\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$$

aus zwei Faktoren besteht, deren einer mit der Temperatur zunimmt, während der andere kleiner wird. Wenn also auch dieser Ausdruck zur Berechnung von y für höhere Temperaturen sehr gut übereinstimmende Resultate liefert, so gilt dies doch weniger für niedere Temperaturen. Da überdies eine stetig im gleichen Sinne verlaufende Änderung von d und D unbedingt zu erwarten ist, bleibt es am einfachsten, in dem Ausdrucke $A\sqrt[3]{1-\frac{T}{T_k}}$ für A so lange einen konstanten Wert vorauszusehen, als die Molekulargrösse ungeändert bleibt.

Wenn unter diesen Umständen $d_0 = 4D_k$ als gültig angenommen werden kann, so ist nach früherem $A = 2$, und wir erhalten:

$$\lambda = \mu' D_k^{1/3} \left[\sqrt[3]{2 - \frac{T}{T_k} + 2\sqrt[3]{2 - \frac{T}{T_k}}} - \sqrt[3]{2 - \frac{T}{T_k} + 2\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}} \right]$$

und:

$$\pi = \pi_f - \pi_d = \mu' D_k^{4/3} \left\{ \left[2 - \frac{T}{T_k} + 2\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}} \right]^{4/3} - \left[2 - \frac{T}{T_k} - 2\sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}} \right]^{4/3} \right\}.$$

Wir wollen auf diese Gleichungen vorläufig nicht weiter eingehen.

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen, dass sich das Verhalten des Systems: Flüssigkeit + Dampf aus jenem der idealen Flüssigkeit und dem des Dampfs allein unter Berücksichtigung einer Grenzkurve (in unserm Falle der D-T-Kurve) ableiten lässt. Hierbei bleibt es unentschieden, ob für die Flüssigkeit und das Gas eine gleichgestaltete Zustandsgleichung (z. B. die van der Waalssche) Geltung habe oder nicht. Ist es jedoch der Fall, so wird aller Wahrscheinlichkeit nach $a = \pi . v^2$ keine Konstante sein, und auch im allgemeinen (den kritischen Punkt ausgenommen) für beide Aggregatzustände verschiedene Werte besitzen.

Aber selbst dann, wenn die Zustandsgleichungen für beide Aggregatzustände ganz verschiedene Gestalt haben sollten, ergibt sich die Dichtengrenzkurve und damit das Zustandekommen eines kritischen Punkts einfach aus der kapillaren Wirkung des Dampfs auf die Flüssigkeit, indem sich hierdurch die Dichte der idealen Flüssigkeit um jene des Dampfs verringert.

Wir können aber noch einen Schritt weiter gehen und das Verhalten eines festen Körpers gegen seinen Dampf in Betracht ziehen. Auch hier können wir uns die Existenz eines idealen festen Körpers vorstellen, der, ohne zu verdampfen, erwärmt werden kann, oder dessen Dampf doch keine kapillare Einwirkung auf denselben ausübt, und die tatsächlichen Verhältnisse werden diesem idealen Zustande in den meisten Fällen recht nahe kommen.

Dieser ideale feste Körper wird nach irgendeinem Gesetze seine Dichte mit steigender Temperatur verringern. Ist neben diesem festen Körper noch sein gesättigter Dampf vorhanden, so wird sich zufolge der kapillaren Anziehung desselben sein Binnendruck um jenen des Dampfs verringern, und daher eine Volumvergrösserung des festen Körpers und damit eine Verringerung seiner Dichte eintreten. Die

Dichtenkurve des festen Körpers wird also bei Gegenwart seines Dampfs steiler verlaufen, und da die Dichte des Dampfs mit der Temperatur wächst, während jene des festen Körpers abnimmt, so werden sich beide Kurven irgendwo schneiden müssen, wodurch eine Art kritischen Punkts zustande kommt. Freilich ist es zweifelhaft, ob dieser Schnittpunkt erreicht werden kann, ohne dass vorher Schmelzung eintritt.

Aber auch der Schmelzvorgang wird sich in ähnlicher Weise betrachten lassen, nur ergibt sich hierbei der Unterschied, dass hier nicht nur die Dichte des festen, sondern auch jene des flüssigen Körpers mit steigender Temperatur abnimmt, so dass sich beide Kurven je nach Umständen bei höherer oder bei tieferer Temperatur oder auch gar nicht schneiden können.

So haben wir beispielsweise für Phosphor (nach Kopp):

$t°$	Volumen	Dichte	Dichtenänderung pro 1°
0° fest	1·0000	1·00000	
20 „	1·0077	0·99236	0·000382
40 „	1·0153	0·98493	0·000372
44 „	1·0160	0·98428	0·000162
44 flüssig	1·0517	0·95084	
50 „	1·0549	0·94796	0·000480
70 „	1·0656	0·93844	0·000476

Hier laufen also die beiden Dichtenkurven beim Schmelzpunkte annähernd parallel und verflachen mit steigender Temperatur.

Beim Schwefel hingegen fand Kopp:

$t°$	Dichte	Dichtenänderung pro 1°
0° fest	1·0000	
30 „	0·9949	0·00017
60 „	0·9874	0·00025
90 „	0·9820	0·00018
115 „	0·9127	0·00023
115 flüssig	0·8692	
140 „	0·8573	0·00046
160 „	0·8517	0·00028

Hier krümmen sich beide Dichtenkurven in der Nähe des Schmelzpunkts stärker und schneiden sich bei einer tief unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur.

Bei weichem Wachs hingegen schneiden sich nach Kopp beide Kurven gerade beim Schmelzpunkte.

Alle diese Kurven beziehen sich auf Atmosphärendruck. Da nun die festen Körper weit stärker zusammendrückbar sind als die Flüssigkeiten, werden auch ihre Dichten bei einer Drucksteigerung weit stärker wachsen als bei letztern. Beide Kurven werden sich also gegeneinander verschieben, und es wird nur davon abhängen, ob bei wachsendem Drucke die Verschiebung oder die Krümmnng der Dichtenkurve des festen Körpers ausgiebiger ist. Dementsprechend wird sich der Schnittpunkt beider Dichtenkurven nach rechts oder nach links verschieben, und so kann der von Tammann gefundene Wendepunkt der Druck-Schmelzpunktskurve seine Erklärung finden.

Über einen Zusammenhang zwischen Molekularvolumen und Struktur (räumliche Anordnung der Atome im Molekül) fester chemischer Verbindungen.

Von

Dr.-Ing. **Friedrich Teltscher**, München.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 12.)

Einleitung.

Das Molekularvolumen fester chemischer Verbindungen steht sicher in einem Zusammenhange mit dem Atomvolumen der einzelnen, die chemische Verbindung bildenden Elemente. Man kann sich die volumbestimmende Wirkung der einzelnen Elemente etwa in der Weise vorstellen, dass jedes Element die Tendenz haben wird, in der Verbindung sein ursprüngliches Volumen zu bewahren. Es ist nun nicht ausgeschlossen, dass die volumbestimmende Tendenz eines Elementes der Verbindung jene der andern Elemente übertönt, so dass das tatsächliche Molekularvolumen dieser Verbindung nur von dem einen Elemente abhängt. Sobald dies der Fall ist, werden die Molekularvolumina einer Anzahl von Verbindungen dieses (volumbestimmenden) Elementes mit andern Elementen einander gleich sein. Hiemit haben wir also ein Kriterium hierfür, ob es tatsächlich volumbestimmende Elemente gibt, wir brauchen nur die Molekularvolumina einer Reihe von Verbindungen eines Elementes miteinander zu vergleichen. Stimmen dieselben überein, so ist in allen diesen Verbindungen nur dies eine Element volumbestimmend.

Tatsächlich kann aber aus folgenden Gründen in keinem Falle eine vollkommene Übereinstimmung der Molekularvolumina der Verbindungen eines volumbestimmenden Elementes erwartet werden, da:

1. die volumbestimmende Wirkung der andern Elemente nie gänzlich ausgeschaltet werden kann und

2. die Angaben des spezifischen Gewichtes fester Verbindungen, die mir zur Verfügung standen, sich nicht immer auf vergleichbare Temperaturen bezogen und daher die hieraus berechneten Molekular-

volumina nur in beschränktem Masse vergleichbar sind. (Ausserdem zeigen die Angaben des spezifischen Gewichtes für manche Verbindungen eine so bedeutende Differenz, dass hierbei auch noch andere Ursachen mitwirken müssen.)

Das Kriterium, in welchem Masse ein Element in einer Anzahl von Verbindungen volumbestimmend auftritt, wird also nicht die absolute, sondern die relative Übereinstimmung der Molekularvolumina dieser Verbindungen sein. Die Sicherheit dieses Schlusses, inwieweit ein Element volumbestimmend auftritt, nimmt zu, je mehr Verbindungen desselben mit möglichst chemisch verschiedenen Elementen ein annähernd gleiches Molekularvolumen besitzen.

In nachstehenden Zeilen wird das Chlor auf seine volumbestimmende Wirkung in seinen binären Verbindungen untersucht. Zu diesem Zwecke sind in der Tabelle die Atomgewichte, spezifischen Gewichte und die hieraus berechneten Molekularvolumina einer Anzahl von Chloriden zusammengestellt, wobei dieselben ihrer Wertigkeit entsprechend zusammengefasst sind. Die Angaben für die spezifischen Gewichte entnahm ich dem „Ergänzungsband zu Dammers anorganischen Chemie" von Dr. Karl von Buchka.

Tabelle der Chloride.

1 wertige

Name	$LiCl$	$NaCl$	KCl	NH_4Cl	$RbCl$	$AgCl$	ClJ
Molekulargewicht	42·5	58·5	74·6	53·3	120·9	143·4	162·4
Spez. Gewicht	1·5—2·0	1·6—2·2	1·6—2·0	1·45—1·55	2·2	5·3—5·6	2·9—3·
Molekularvolumen	28—21	36·5—26·5	46·5—37	35—37	59	27—26	56—5

2 wertige

Name	$SrCl_2$	$CdCl_2$	$HgCl_2$	$ZnCl_2$	$PbCl_2$	$CrCl_2$	$FeCl_2$	$NiCl_2$	PtC
Molekulargewicht	158·6	183	271·3	136·4	277·8	123·1	127	129·7	266
Spez. Gewicht	2·8—3·0	3·6—3·9	5·3—5·45	2·75	5·8	2·75	2·5	2·55	5·9
Molekularvolumen	57—53	51—47	51—50	49·5	48	45	51	51	45

Name	3 wertige					4 wertige			
	$SbCl_3$	$AsCl_3$	$CrCl_3$	VCl_3	JCl_3	$GeCl_4$	$TiCl_4$	VCl_4	SnC
Molekulargewicht	226·5	181·5	158·6	157·7	236·4	214	190·1	193·2	261
Spezifisches Gewicht	2·6—3·0	2·2	2·75	3·0	3·1	1·9	1·75	1·85	2·2
Molekularvolumen	87—75·5	82·5	58	52·5	76·5	112	109	104	116

Während die Molekularvolumina der einwertigen Chloride sehr schwankende Werte zeigen (von 21 beim $LiCl$ bis 59 beim $RbCl$) sind die der zweiwertigen bedeutend weniger voneinander unterschieden 45 : $CrCl_2$ bis 57 $SrCl_2$). Man ist daher berechtigt, anzunehmen, dass

bei den zweiwertigen Chloriden im Gegensatz zu den einwertigen die volumbestimmende Tendenz des Chlors schon sehr stark ausgeprägt ist.

Aus welchen Gründen kann dies erklärt werden?

1. sind die Atomvolumina der Metalle bei den einwertigen Chloriden untereinander sehr stark verschieden und ausserdem auch teilweise grösser als das des Chlors, im Gegensatz zu den zweiwertigen, bei welchen nur das Strontium ein grösseres Atomvolumen als das des Chlors besitzt. Ist nun die volumbestimmende Tendenz eines Elementes umso stärker, je grösser das Atomvolumen desselben selbst ist, so erklärt sich die bessere Übereinstimmung der Molekularvolumina der zweiwertigen Chloride auf einfache Weise.

2. Die zweiwertigen Chloride enthalten im Molekül zwei Atome Chor gegenüber einem Atom Metall, woraus gefolgert werden könnte, dass mit der Zunahme der Anzahl Chloratome im Molekül auch dessen volumbestimmende Wirkung zunimmt.

Analog hierzu müssten also die Molekularvolumina der drei- und höherwertigen Chloride immer übereinstimmender werden und sich einer bestimmten Zahl, dem Eigenvolumen des Chlors, nähern.

Tatsächlich zeigen jedoch die Molekularvolumina der dreiwertigen Chloride untereinander eine bedeutend geringere Übereinstimmung als jene der zweiwertigen. Ausserdem nimmt der Durchschnittswert der Molekularvolumina mit steigender Wertigkeit zu, es scheint daher auch die Anzahl der Chloratome im Molekül das Molekularvolumen zu bestimmen. Hierdurch wurde ich auf stereometrische Betrachtungen gelenkt, welche imstande sind, diese scheinbaren Unstimmigkeiten zu erklären.

Theoretischer Teil.

Die einzelnen Teilchen eines festen Körpers (Moleküle) befinden sich in irgend einem Schwingungszustande, der nicht näher definiert zu sein braucht. Wir denken uns in irgend einer Richtung durch den festen Körper eine Gerade gelegt (Fig. 1) und greifen in einem Zeitmomente diejenigen schwingenden Teilchen heraus, deren Kraftzentren sich in dieser Geraden befinden. Weiters projizieren wir die Geschwindigkeitsvektoren der Teilchen auf diese Gerade und ziehen weiterhin nur mehr diese Geschwindigkeitskomponenten in Betracht. Auf dieser Geraden können sich zwei aufeinander folgende Teilchen in diesem Zeitmomente entweder nähern oder entfernen, jedenfalls ist deren mittlere Entfernung mal Zahl der Teilchen eine der Zeit nach konstante Grösse, da sich ja sonst die Ausdehnung des festen Körpers in dieser Richtung ändern würde, was im Widerspruche mit der Definition „fest“ wäre.

Nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist aber auch die durchschnittliche Zahl der Teilchen auf dieser Geraden konstant. (Das Wort durchschnittlich ist folgendermassen aufzufassen: Falls der Schwingungszustand des festen Körpers ein regelmässiger periodischer ist, so kann die Zahl der Teichen auf dieser Geraden ab- oder zunehmen, jedenfalls regelt sich aber diese Änderung der Zahl der Teilchen auf dieser Geraden nach einem gewissen Gesetze, so dass mittels Integration ein Durchschnittswert für die Zahl der Teilchen erhalten werden kann.)

Aus der Konstanz der Zahl der schwingenden Teilchen auf einer Geraden folgt ferner, dass der durchschnittliche Abstand zweier Teilchen auf derselben ebenfalls eine konstante Grösse ist.

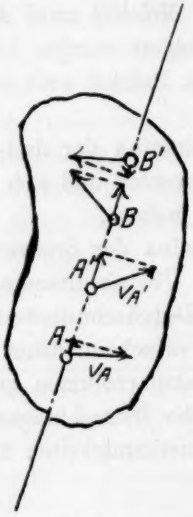


Fig. 1.

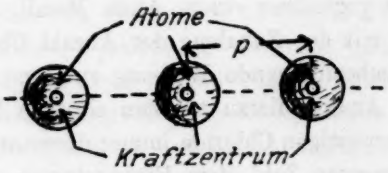


Fig. 2.

Fig. 3.

Der Wert dieser Betrachtungsweise liegt darin, dass das dreidimensionale Volumproblem auf eine lineare Schwingung zurückgeführt wird, wobei selbstredend nicht gemeint ist, dass die festen Körper tatsächlich linear schwingen sollen.

Bei der einatomigen Schwingung (Fig. 2) denken wir uns die Kraftzentren der einzelnen Atome auf der betrachteten Geraden schwingend. Haben wir jedoch eine zweiatomige Schwingung vor uns (Fig. 3), so besitzt jedes schwingende Teilchen (Molekül) zwei Kraftzentren, die durch chemische Kräfte miteinander verkettet sind. Hierbei denken wir uns die Molekülmittelpunkte auf der Geraden schwingend. Die Atome selbst können hierbei verschiedene Stellungen einnehmen.

Nehmen wir nun an, dass die zweiatomige Schwingung eines

Stoffes in der Weise vor sich gehen würde, dass ausser dem Molekülmittelpunkte auch beide Atomkraftzentren in die Gerade fallen würden (Fig. 4); wie würde sich dann das Molekularvolumen dieser zweiatomigen Schwingung zu dem Atomvolumen der einatomigen Schwingung desselben Stoffes verhalten?

Wir wissen, dass je zwei Teilchen, die auf der Geraden aufeinander folgen, das Bestreben haben, einen mittlern Abstand p zu wahren. Bei der zweiatomigen Schwingung werden daher sowohl die Atome $A'B$ als auch $A'B'$; AB und endlich AB' das Bestreben haben, diesen Abstand p zu wahren.

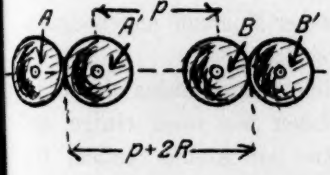


Fig. 4.

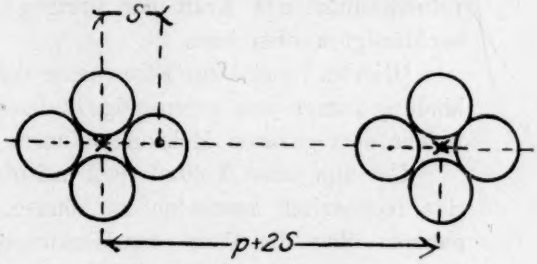


Fig. 5.

Es ist nun anzunehmen, dass die Tendenz der am wenigsten weit entfernten Teilchen $A'B$ den Abstand p zu wahren, jene der andern Paare überwiegt, so dass im Grenzfalle der Abstand der Molekülmittelpunkte zweier aufeinander folgenden Teilchen von p auf $p+2R$ vergrössert wird. Die Molekularvolumina sind den dritten Potenzen der Abstände der Molekülmittelpunkte proportional. Bei der zweiatomigen Schwingung vergrössert sich daher das Molekularvolumen gegenüber der einatomigen um das Verhältnis $\left(\frac{p+2R}{p}\right)^3$.

[Die Annahme, dass sich alle Moleküle bei der Schwingung in der erwähnten Lage einstellen, erscheint willkürlich. Sind nun auch andere Stellungen möglich, so bleibt obiges Gesetz trotzdem gültig, nur mit der Änderung, dass das Glied $2R$ mit einer Konstanten kleiner als 1 multipliziert werden muss. Diese Konstante wird durch die Art des Verteilungsgesetzes, welches die verschiedenen Stellungen der Moleküle regelt, bedingt. Dass es für die festen Körper Verteilungsgesetze gibt, kann als sicher gelten, dass jedoch das Verteilungsgesetz für alle Verbindungen dasselbe ist, kann a priori nicht bewiesen werden. Jedoch scheint diese Annahme durch die später angeführten Rechenresultate, welche auf dieser Annahme basieren, dieselbe in den Bereich der Möglichkeit zu rücken.]

Obiges Volumgesetz können wir wie folgt auf jede beliebige Schwingung erweitern.

Besteht das schwingende Teilchen (Molekül) aus einem Atomkomplex (Fig. 5), so vergrössert sich das Molekularvolumen zum Volumen der einatomigen Schwingung im Verhältnisse $\left(\frac{p+2S}{p}\right)^3$, worin S den Abstand des Kraftzentrums des äussersten von dem Molekülmittelpunkte bedeutet.

Dieses Volumgesetz ist jedoch nur dann streng gültig, sobald die volumbestimmende Kraft der übrigen Atome in dieser Stellung vernachlässigt werden kann.

[Hierbei ist also zur Berechnung des Molekularvolumens einer Verbindung immer jene gegenseitige Stellung zweier Moleküle angenommen, welche dem grössten Molekularvolumen entspricht.]

Um nun diese Volumformel auf die Molekularvolumina der Chloride rechnerisch anwenden zu können, müssen wir noch einige Annahmen über die Form der Wirkungssphäre der Atome treffen. Die Rechnungen sind auf Grund folgender Annahmen durchgeführt:

1. Die Wirkungssphäre eines Atoms kann kugelförmig gedacht werden.

2. Die Kraftzentren zweier chemisch verbundener Atome haben eine Entfernung $R_A + R_B$, wobei R_A eine dem Stoffe A und R_B eine dem Stoffe R_B eigene Konstante bedeutet. Diese Abstände R möchte ich als chemische Radien bezeichnen, da dieselben ein Mass hierfür sind, wie weit sich zwei Atome in chemischen Verbindungen nähern können. Hierbei ist jedoch über die Grösse der Atome selbst noch nichts ausgesagt.

Nach dem eingangs Erwähnten sind wir berechtigt anzunehmen, dass die Molekularvolumina der zwei- und höherwertigen Chloride vom Metalle nahezu unabhängig sind, dass also in denselben nur das Chlor volumbestimmend ist.

In den Figuren 6—8 sind einige mögliche Anordnungen des Chlors in den Chloriden gezeichnet.

Bei den zweiatomigen Chloriden ist, sofern sich die Chloratome berühren, augenscheinlich nur eine Anordnung möglich (Fig. 6). Derselben entspricht ein Molekularvolumen gleich $(p_{Cl} + 2R_{Cl})^3$, wobei vorausgesetzt wird, dass nur das äusserste Chloratom volumbestimmend wirkt.

Für die dreiatomigen Chloride können wir schon zwei Anordnungen der Chloratome im Molekül annehmen. Bei der ersten berühren sich

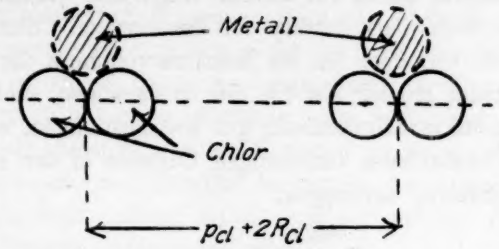


Fig. 6.

nur immer zwei Chloratome (Fig. 7a), bei der zweiten jedoch alle drei (Fig. 7b). Der ersten entspricht die Volumformel: M.V. $= (p_{Cl} + 3{\cdot}44\,R_{Cl})^3$; der letztern: M.V. $= (p_{Cl} + 2{\cdot}16\,R_{Cl})^3$.

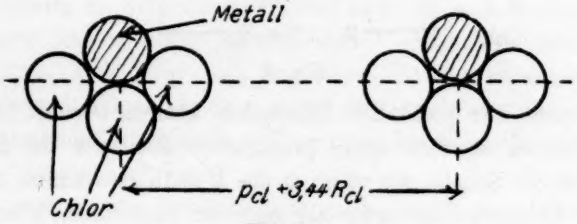


Fig. 7a.

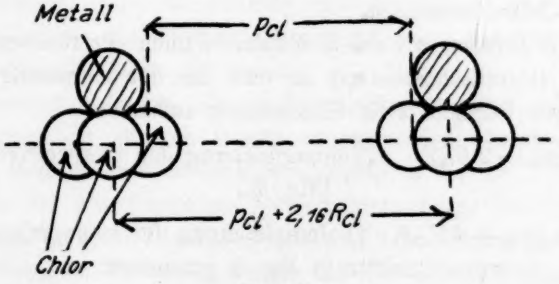


Fig. 7b.

Aus diesen Formeln ersieht man, dass das Molekularvolumen der Chloride mit zunehmender Anzahl Chloratome im Molekül grösser werden muss, jedoch entsprechen den dreiwertigen Chloriden, je nach der Struktur derselben, schon zwei Molekularvolumina: eines ist nur wenig grösser als das der zweiwertigen Chloride. Dieselbe dürfte daher nach der Tabelle im $CrCl_3$ und VCl_3 verwirklicht sein, während die andere Struktur ein bedeutend grösseres Molekularvolumen besitzt ($SbCl_3$; $AsCl_3$; JCl_3). Die anfangs befremdende Tatsache, dass die Molekularvolumina der dreiwertigen Chloride eine weniger gute Übereinstimmung als die der

zweiwertigen zeigen, findet auf diesem Wege eine einfache Erklärung, indem sich die Molekularvolumina der dreiwertigen Chloride eben auf zwei Zahlenwerte verteilen. Da die Molekularvolumina der vierwertigen Chloride bedeutend grösser als die der dreiwertigen sind und ausserdem untereinander verhältnismässig gut übereinstimmen, so dürften alle in der Tabelle enthaltenen vierwertigen Chloride in der auf Fig. 8 gezeichneten Anordnung schwingen.

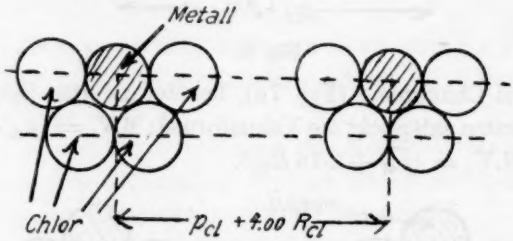


Fig. 8.

Aber nicht nur qualitative Ergebnisse können wir mit Hilfe obiger Theorie erhalten, sondern auch quantitative Resultate ist dieselbe zu liefern imstande. Sobald wir nämlich die Molekularvolumina zweier verschiedener Chlorschwingungen als gegeben annehmen, können wir p und R_{Cl}, somit auch die Molekularvolumina aller andern Wertigkeitsstufen des Chlors berechnen.

Beispiel: Nehmen wir das Molekularvolumen der zweiwertigen Chloride zu 48 (Durchschnittswert) an und das der vieratomigen zu 110, so können wir folgende zwei Gleichungen aufstellen:

(I.) $48 = (p_{Cl} + 2R_{Cl})^3$. (Volumgleichung der zweiwertigen Chloride [Fig. 6].)

(II.) $110 = (p_{Cl} + 4R_{Cl})^3$. (Volumgleichung der vierwertigen Chloride, deren Struktur in Fig. 8 gezeichnet ist.)

Aus diesen beiden Gleichungen berechnet sich p zu 2·48 und $R_{Cl} = 0{\cdot}58$. Dies würde bedeuten, dass bei der einatomigen Chlorschwingung die Entfernung zweier Chloratome $\frac{2{\cdot}48}{0{\cdot}58} = 4{\cdot}27$ mal so gross als der chemische Radius des Chlors wäre (bzw. als der chemische Radius des Chlors mal der Verteilungskonstanten).

Jetzt sind wir imstande, mit Hilfe obiger Zahlenwerte für p und R_{Cl} das Molekularvolumen der in Fig. 7 a gezeichneten dreiatomigen Chlorschwingung zu berechnen. Dasselbe wird: $M.V._{Cl_3} = (2{\cdot}48 + 3{\cdot}44 \cdot 0{\cdot}58)^3 = 88$, also in einer ziemlich guten Übereinstimmung mit der in der

Tabelle verzeichneten Molekularvolumina. Selbstredend ist diese Methode nicht geeignet, mathematisch genaue Resultate zu erzielen, was ja aus den eingangs erwähnten Gründen nicht der Fall sein kann, jedoch genügt dieselbe in vielen Fällen aus dem Molekularvolumen einer Verbindung deren Struktur zu ermitteln; im vorliegenden Falle ist es sicher, dass zum Beispiel das $AsCl_3$ mit dem Molekularvolumen 82·5 die in Fig. 7a bezeichnete Struktur besitzt, da der Zahlenwert 82·5 von 88 viel weniger weit entfernt ist als von 52, welcher der in Fig. 7b gezeichneten Struktur entsprechen würde.

Zusammenhang zwischen Atomgewicht und chemischem Radius eines Elementes.

Auf die früher angegebene Weise suchte ich, die chemischen Radien anderer Elemente zu berechnen. Hierbei hatte es den Anschein, als ob der chemische Radius eines Elementes mit steigendem Atomgewichte wachsen würde, und zwar viel langsamer als das Atomgewicht. Dies würde sich durch folgenden Satz annähernd ausdrücken lassen.

Der chemische Radius eines Elementes ist proportional der dritten Wurzel des Atomgewichtes.

Wenn auch dieses Gesetz bisher noch absolut nicht als bewiesen gelten kann, so möchte ich dasselbe trotzdem allen nachfolgenden Rechnungen zugrunde legen, da dasselbe mit den bisher von mir ausgeführten Rechnungen übereinstimmt, und daher vorläufig kein Grund vorhanden ist, dasselbe fallen zu lassen.

Man kann nun fragen, ob zur Berechnung der Molekularvolumina es überhaupt nötig ist, ein Gesetz zwischen dem Atomgewicht und chemischen Radius eines Elementes einzuführen.

Dasselbe ist aus folgendem Grunde notwendig: Die Konstante k der Volumgleichung $M.V. = (p + kR)^3$ ist vom Verhältnisse der chemischen Radien der Elemente, welche die Verbindung bilden, abhängig. Bei der zweiatomigen Schwingung eines Elementes mit einem andern (Fig. 9a) spielt zwar dieses Verhältnis keine Rolle; gehen wir jedoch zu einer höheratomigen Verbindung eines Elementes über (Fig. 9b), so sehen wir, dass die Konstante k der Volumgleichung wächst, sobald das in einem Atom vorhandene Element (das selbstverständlich nicht volumbestimmend sein darf) einen grössern chemischen Radius als das andere Element besitzt.

Nun sind wir auch in der Lage, die Molekularvolumina der vierwertigen Chloride nachzuprüfen: ist obiger Satz richtig, so muss das Molekularvolumen derselben mit steigendem Atomgewichte zunehmen.

Dies ist tatsächlich gut erfüllt, $SnCl_4$ hat ein grösseres Molekularvolumen als VCl_4 und $TiCl_4$.

Zusammenfassend können wir folgende Sätze aussprechen:

1. Sobald mehrere Verbindungen eines Elementes von derselben Wertigkeit (bzw. Struktur) annähernd gleiches Molekularvolumen zeigen, so tritt in denselben nur dieses eine Element volumbestimmend auf.

2. Wenn wir die Molekularvolumina zweier Verbindungen eines Elementes mit gegebener Struktur kennen, sind wir imstande, die Molekularvolumina aller andern Wertigkeitsstufen und Strukturarten desselben zu berechnen.

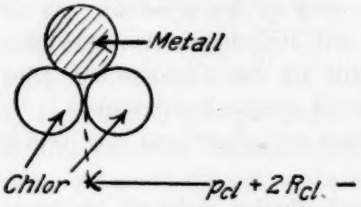


Fig. 9a.

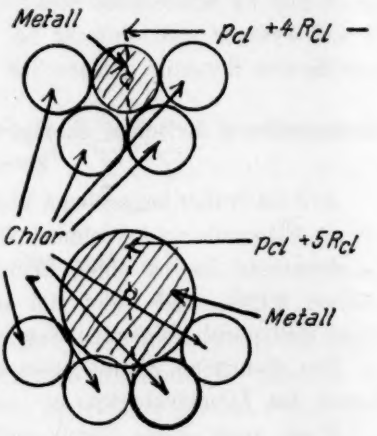


Fig. 9b.

Daher können wir 3. aus dem Molekularvolumen einer Verbindung eines volumbestimmenden Elementes einen Schluss auf die Struktur derselben ziehen.

Diese Sätze beruhen auf folgenden hypothetischen Annahmen, deren Grad der Richtigkeit nur aus der Genauigkeit der Übereinstimmung der Rechenresultate mit den Molekularvolumangaben ersehen werden kann:

1. Der Schwingungszustand aller festen Verbindungen ist übereinstimmend, bzw. gilt für alle Verbindungen nur ein Verteilungsgesetz.

2. Die Wirkungssphäre eines Atoms kann kugelförmig gedacht werden.

3. Ein Atom gestattet die Annäherung eines andern nur bis auf eine konstante Grösse, welche von der Natur des andern Atoms unabhängig ist. Dieselbe ist als chemischer Radius bezeichnet; derselbe ist der dritten Wurzel aus dem Atomgewichte proportional.

4. Bei einer chemischen Verbindung berühren sich die chemischen Wirkungssphären beider, die chemische Verbindung bildenden Atome.

Praktischer Teil.

Die Anwendung der im vorigen Kapitel entwickelten Theorie, so einfach auch dieselbe erscheinen mag, stösst doch auf mehrfache Schwie-

rigkeiten. Um nämlich genauere Rechnungen auf Grund des Gesetzes, welches das Verhältnis Atomgewicht zu Radius eines Elementes regelt, durchführen zu können, ist es zunächst nötig, den chemischen Radius eines Elementes genau zu bestimmen, um auf Grund dessen alle andern berechnen zu können.

Nun erhält man aber schon für ein Element, z. B. Chlor, verschiedene Werte, je nachdem man zur Berechnung des chemischen Radius desselben einmal das Molekularvolumen der zwei- und dreiwertigen und das andere Mal jenes der zwei- und vierwertigen benutzt; dass dies der Fall sein muss, geht ja schon aus den zwei in der Einleitung erwähnten Gründen hervor.

Man könnte nun fragen, ob infolgedessen eine praktische Anwendung dieser Methode überhaupt möglich sei, bzw. ob die mit Hilfe derselben erzielten Resultate einigermassen glaubwürdig erscheinen.

Diese Frage zu entscheiden, liegt mir gänzlich fern. In nachstehenden Zeilen bringe ich nur einige, auf Grund obiger Theorien ausgeführten Rechnungen, sowie deren allfällige Deutung in strukturtheoretischer Hinsicht. Diese Rechnungen sollen als Beispiele dienen, in welcher Weise die Volumtheorie fester Körper geeignet wäre, als Hilfsmittel zur Bestimmung der chemischen Struktur derselben zu dienen.

1. Chlor; Berechnung des grundlegenden chemischen Radius.

Der Berechnung des chemischen Radius des Chlors legte ich das Molekularvolumen des $FeCl_2 = 51$ und $VCl_4 = 104$ zugrunde; beide Chloride enthalten Metalle von nicht sehr verschiedenen Atomgewichten gegenüber dem Chlor, weiters sind die Atomvolumina der Metalle viel kleiner als das des Chlors, daher wird in beiden Verbindungen fast nur das Chlor volumbestimmend sein.

Der chemische Radius des Chlors berechnet sich hieraus zu $R_{Cl} = 0{\cdot}5$. Bevor wir jedoch diese Zahl den weitern Berechnungen zugrunde legen, müssen wir noch folgendes bedenken: Der Berechnung des chemischen Radius wurde die Annahme zugrunde gelegt, dass das Volumen nur die innern Chloratome (Fig. 10) bestimmen. Ist dies auch

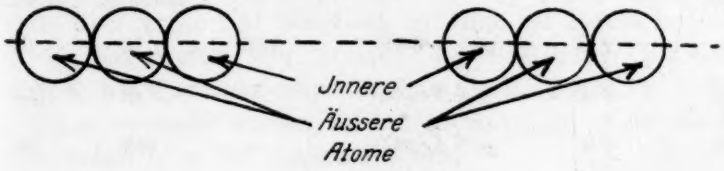


Fig. 10.

tatsächlich der Fall? Die Prüfung besteht einfach darin, indem wir die Molekularvolumina der dreiwertigen Chloride berechnen. (Es sind ja alle drei Grössen p_{Cl}, k und R_{Cl} bekannt.) Dieselben berechnen sich zu 54, bzw. 86 je nach der Struktur, in ziemlich guter Übereinstimmung mit den in der Chlortabelle angeführten Zahlenwerten.

2. Brom, Jod.

Bei denselben zeigen die berechneten Molekularvolumina der mehrwertigen Verbindungsstufen mit den tatsächlichen eine sehr schlechte Übereinstimmung, es ist daher anzunehmen, dass die volumbestimmende Wirkung der äussern Atome nicht gegen die der innern vernachlässigt werden kann. Daher kann bei denselben obige einfache Rechenmethode keine Anwendung finden.

3. Arsen.

Dasselbe bietet ein vorzügliches Beispiel für ein Element, welches in verschiedenen Modifikationen vorkommt und uns hierdurch gestattet, die Volumformel auf die verschiedenatomigen Modifikationen selbst anwenden zu können.

Die Molekularvolumina der verschiedenen Modifikationen desselben berechnen sich (nach „Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie“) zu: $As_1 = \frac{74{\cdot}4}{5{\cdot}73} = 13$; $As_2 = \frac{148{\cdot}8}{4{\cdot}6} = 32{\cdot}4$; $As_4 = \frac{297{\cdot}6}{2{\cdot}0} = 148$ und $As_8 = \frac{595{\cdot}2}{3{\cdot}7} = 162$.

Der chemische Radius des Arsens berechnet sich zu $0{\cdot}5 . \sqrt[3]{\frac{74{\cdot}4}{35{\cdot}5}} = 0{\cdot}64$. Legen wir diesen Wert, sowie das Molekularvolumen des einatomigen Arsens der Berechnung zugrunde, so können wir, wie es in nachfolgender Tabelle geschehen ist, die Molekularvolumina aller übrigen Arsenmodifikationen berechnen, sobald die Struktur derselben bekannt ist.

Tabelle des Arsens, wobei bei der Berechnung die in Fig. 11 gezeichneten Strukturformeln angenommen wurden:

Molekular-formel	Volumformel	p	Molekularvolumen berechnet	tatsächlich
As_1	$\sqrt[3]{13} = (p + 0 \cdot 0{\cdot}64)$	2·35	13	13
As_2	$\sqrt[3]{\text{M. V.}} = (p + 2 \cdot 0{\cdot}64)$	—	48	32·4
As_4	$\sqrt[3]{\text{M. V.}} = (p + 6 \cdot 0{\cdot}64)$	—	235	148
As_8	$\sqrt[3]{\text{M. V.}} = (p + 6 \cdot 0{\cdot}64)$	—	235	162

Wir sehen also auch beim Arsen die volumverkleinernde Wirkung der äussern Atome. Somit ist auch beim Arsen die Anwendung der einfachen Volumformel auf die mehratomige Schwingung nicht statthaft.

Wie wir jetzt schon sehen können, erscheint die volumbestimmende Wirkung der äussern Atome umso stärker hervorzutreten, je höher das Atomgewicht des Elementes ist.

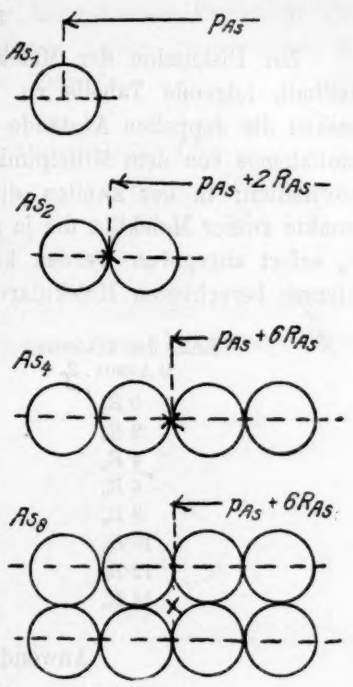


Fig. 11.

4. Sauerstoff.

Da derselbe ein kleineres Atomgewicht als das Chlor besitzt, so kann man bei demselben annehmen, dass die Wirkung der äussern Atome gegenüber den innern praktisch ganz zurücktritt, so dass also aus dem Molekularvolumen einer Sauerstoffverbindung ein Schluss auf die Entfernung des äussersten Sauerstoffatoms (welches ja im Sinne der Schwingung das innere ist) vom Molekülmittelpunkte gezogen werden kann. Selbstredend ist hierbei angenommen, dass die übrigen Elemente des Moleküles nicht volumbestimmend sind. Die Molekularvolumina der Oxyde zeigen erst in der sechswertigen Stufe MO_3 eine gute Konstanz, sind also zur Berechnung geeignet. Weiters ist noch deren Struktur zu bestimmen. Da die Oxyde der Form MO_2 ein sehr variables Volumen zeigen, so ist anzunehmen, dass die Struktur der sechswertigen Oxyde einer Volumformel entspricht, deren Konstante bedeutend grösser ist als die der zweiatomigen, da man sonst nicht einsehen könnte, warum in den Verbindungen der Form MO_3 der Sauerstoff bedeutend volumbestimmender auftreten würde als in den Verbindungen MO_2. Wir wählen daher für die Oxyde der Form MO_3 die in Fig. 7a gezeichnete Konstitution und berechnen mit Hilfe des chemischen Radius 0·384 des Sauerstoffes den Abstand der einatomigen Schwingung $p_0 = 1{\cdot}86$, wobei berücksichtigt ist, dass die Metalle deren A. V. zur Berechnung verwendet wurden, ein höheres Atomgewicht als das Chlor besitzen, indem $k_0 = 3{\cdot}8$ eingesetzt wurde.

5. Oxyde.

Zur Diskussion der Molekularvolumina einiger Oxyde ist es vorteilhaft, folgende Tabelle zu verwenden: in der äussersten Kolonne stehen die doppelten Abstände des Kraftzentrums des äussersten Sauerstoffatomes von dem Mittelpunkte des Moleküles, ausgedrückt in Sauerstoffradien; in der zweiten die entsprechenden Abstände der Mittelpunkte zweier Moleküle, die ja auf Grund der vorhin berechneten Grösse k_0 sofort angegeben werden können, und in der letzten endlich die hieraus berechneten Molekularvolumina.

Entf. des äussersten 0 Atoms . 2	$p + nR_0$	M. V. $= (p + nR_0)^3$
$0\,R_0$	1·86	6·4
$2\,R_0$	2·628	18
$4\,R_0$	3·396	39
$6\,R_0$	4·164	72
$8\,R_0$	4·932	123
$10\,R_0$	5·700	185
$12\,R_0$	6·468	270
$14\,R_0$	7·236	376

Anwendung der Tabelle:

Stickstoffpentoxyd: N_2O_5.

Das Molekularvolumen desselben beträgt etwa: $\frac{108}{1{\cdot}6} = 67{\cdot}5$, dem entspricht eine Stellung des äussersten Sauerstoffatomes von etwa:

$$\frac{6}{2} = 3\,R_0.$$

In Fig. 12 sind drei verschiedene mögliche Anordnungen gezeichnet, welche die Atome im Molekül einnehmen können. Die Stellung III fällt, wie man sofort sieht, fort, da derselben ein bedeutend grösseres Molekularvolumen entsprechen würde. Hingegen stimmen die beiden andern Anordnungen in bezug auf die Entfernung der äussersten Sauerstoff-

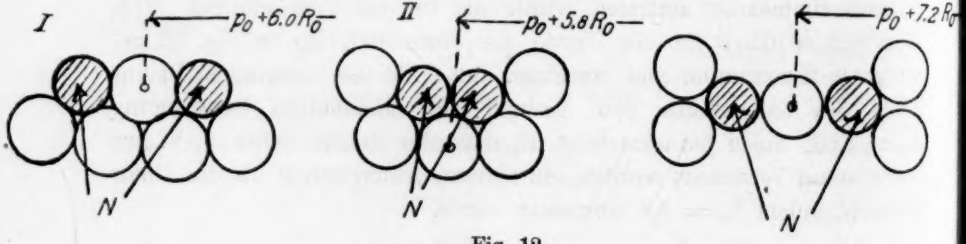


Fig. 12.

atome vom Molekülmittelpunkte mit der theoretischen Forderung gut überein. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Anordnungen zu treffen, übersteigt die Genauigkeit dieser Methode.

Vanadinpentoxyd, V_2O_5, und Sesquioxyd.

Das Molekularvolumen des Vanadinpentoxydes beträgt $\frac{182{\cdot}4}{3{\cdot}5} = 52$;

und jenes des Vanadinsesquioxydes $\frac{150{\cdot}4}{4{\cdot}7} = 32$.

In Fig. 13a und b sind zwei mögliche Strukturen von Vanadinpent- und -sesquioxyd gezeichnet, wobei die zwei Sauerstoffatome, welches ersteres mehr besitzt, gestrichelt sind.

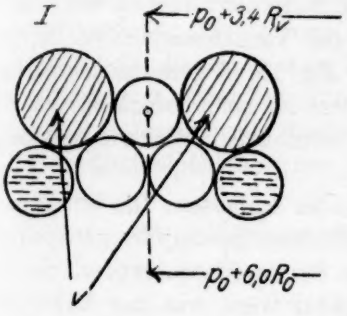


Fig. 13a.

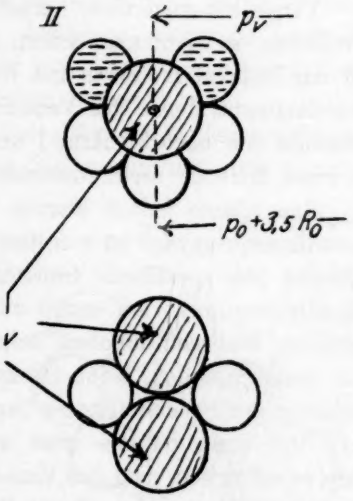


Fig. 13b.

Für die Molekularvolumina dieser Oxyde würden sich nach der Stellung der Sauerstoffatome entsprechend der Tabelle etwa folgende Werte ergeben:

Vanadinpentoxyd	nach Struktur		I	Molekularvolumen	= 72
„	„	„	II	„	= 33
Vanadinsesquioxyd	„	„	I	„	= 18
„	„	„	II	„	= 83

Um aber die Sicherheit zu haben, dass bei allen diesen Stellungen wirklich nur der Sauerstoff volumbestimmend wirkt, müssen wir die Molekularvolumina nochmals unter der Annahme berechnen, dass nur das Vanadin volumbestimmend sei. Es ergibt sich hierbei das

Molekularvolumen	des	Vanadinpentoxydes	nach	Struktur	I	zu: 64
„	„	„	„	„	II	„: 9·3
„	„	Vanadinsesquioxydes	„	„	I	„: 64
„	„	„	„	„	II	„: 9·3

Tatsächlich besitzen die grössern, auf diesen zwei Wegen berechneten Molekularvolumina Geltung.

Es berechnet sich daher schliesslich das

Molekularvolumen	des	Vanadinpentoxydes	nach	Struktur	I	zu : 72
„	„	„	„	„	II	„ : 33
„	„	Vanadinsesquioxydes	„	„	I	„ : 64
„	„	„	„	„	II	„ : 33

Vergleicht man diese berechneten Molekularvolumina mit den tatsächlichen, so sieht man sofort, dass das Vanadinsesquioxyd in bezug auf das Molekularvolumen mit der in Fig. 13, II gezeichneten Struktur übereinstimmt. Jenes des Vanadinpentoxydes steht jedoch in der Mitte zwischen den nach Struktur I und II berechneten. Weiteres auszusagen ist diese Methode nicht imstande.

Man könnte jedoch hieraus folgendes schliessen: Die Struktur des Vanadinsesquioxydes ist von dem des Stickstoffpentoxydes gänzlich verschieden (das spezifische Gewicht des Stickstoffsesquioxydes, das dem Vanadinsesquioxyd am ersten vergleichbar wäre, war mir leider nicht bekannt). Während nämlich beim Stickstoffpentoxyd (und daher auch sehr wahrscheinlich beim Stickstoffsesquioxyd) die Stickstoffatome in Richtung der Sauerstoffatome liegen, befinden sich beim Vanadinsesquioxyd die Vanadinatome quer zu den Sauerstoffatomen, und hieraus wäre es erklärlich, dass das Vanadinsesquioxyd andere chemische Eigenschaften als das entsprechende Stickstoffoxyd besitzt.

Beim Vanadinpentoxyd wären beide Strukturarten anzunehmen, und zwar in etwa gleicher Anzahl, entsprechend dem Mittelwerte seines Molekularvolumens gegenüber den berechneten.

6. Sauerstoffsalze.

Die ein- bezüglich zweiwertigen Nitrate, Sulfate entsprechen in ihrem Molekularvolumen den in Fig. 14 gezeichneten Anordnungen.

Einige weitere Betrachtungen in bezug auf den Mittelpunkt eines Moleküles können uns komplizierter gebaute Sauerstoffsalze liefern. So sind z. B. in Fig. 15 a und b zwei mögliche Anordnungen des Kaliumtetrachromates $K_2Cr_4O_{13}$ (M.-V. = 188) gezeichnet. Rechnerisch kann man sich sofort überzeugen, dass in den gezeichneten Anordnungen

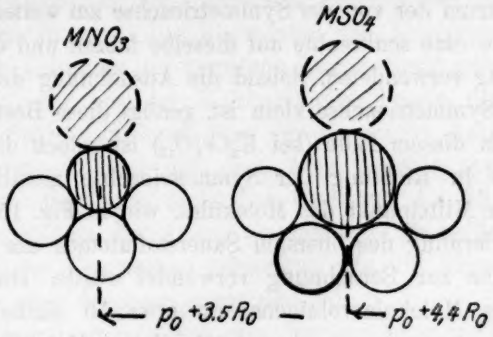


Fig. 14.

weder das Kalium noch das Chrom volumbestimmend auftreten kann. Dem tatsächlichen Molekularvolumen desselben entspricht nach der Sauerstofftabelle die Anordnung II sehr gut, während die Anordnung I ein viel grösseres Molekularvolumen haben müsste.

Bisher haben wir die Entfernung des äussersten Sauerstoffatomes vom Molekülmittelpunkte immer in der Weise ermittelt, dass wir vom

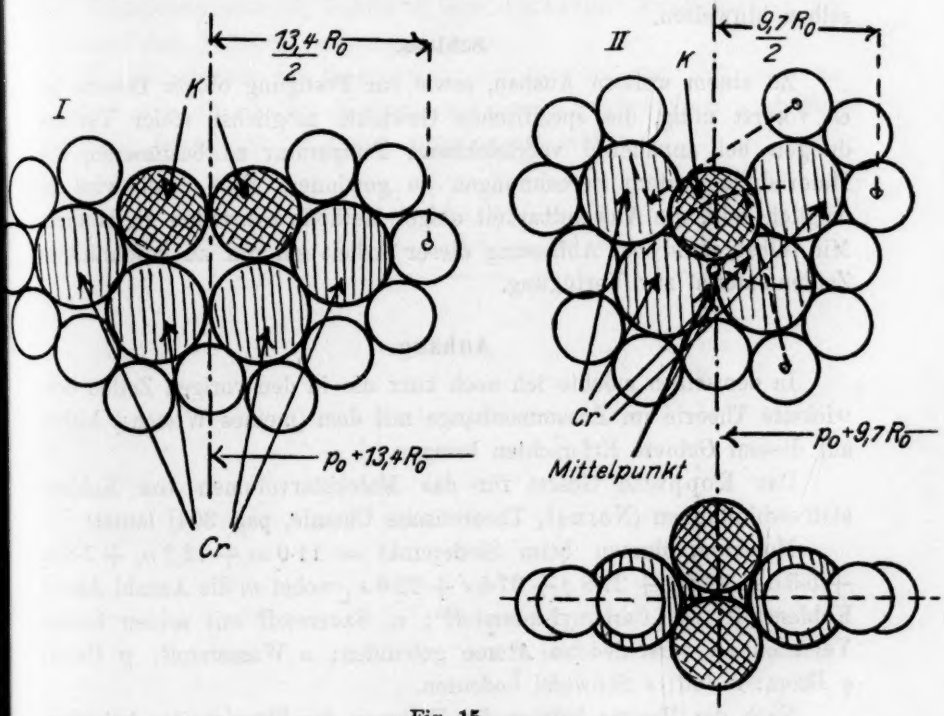


Fig. 15.

Attraktionszentrum der von der Symmetrieachse am weitesten entfernten Sauerstoffatome eine senkrechte auf dieselbe fällten und diesen Abstand zur Berechnung verwendeten. Sobald die Ausdehnung des Moleküles in Richtung der Symmetrieachse klein ist, genügt diese Bestimmungsweise vollkommen. In diesem Falle (bei $K_2Cr_4O_{13}$) ist jedoch die Ausdehnung des Moleküles in Richtung der Symmetrieachse ziemlich bedeutend. Liegt z. B. der Mittelpunkt des Moleküles, wie in Fig. 15 II gezeichnet, so ist die Entfernung des obersten Sauerstoffatomes um $0{\cdot}3\,R_0$ grösser als jene, welche zur Berechnung verwendet wurde. Dies würde eine Steigerung des Molekularvolumens um etwa 10 Einheiten bedeuten. Umgekehrt könnten wir aus dem tatsächlichen Molekularvolumen die grösste Entfernung eines Sauerstoffatomes genau berechnen. Nehmen wir diese Entfernung in den Zirkel und tragen dieselbe von den Sauerstoffatomzentren zur Symmetrieachse auf (in Fig. 15 II gestrichelt gezeichnet), so erhalten wir einige mögliche Molekülmittelpunkte, aus welchen wir den wahrscheinlichsten heraussuchen können.

Allerdings dürfte hierzu die Genauigkeit obiger Methode kaum ausreichen, ich wollte nur auf eine vielleicht mögliche Anwendung derselben hinweisen.

Schluss.

Zu einem weitern Ausbau, sowie zur Festigung obiger Theorie ist es vorerst nötig, die spezifischen Gewichte möglichst vieler Verbindungen bei annähernd vergleichbarer Temperatur zu bestimmen, um Material zu weitern Berechnungen zu gewinnen. Erst dann wird es möglich sein, die Anwendbarkeit obiger Methode beurteilen zu können. Mir selbst stand bei Abfassung dieser Arbeit ein nur zu beschränktes Zahlenmaterial zur Verfügung.

Anhang.

In demselben möchte ich noch kurz die in den vorigen Zeilen entwickelte Theorie im Zusammenhange mit dem (meines Wissens) bisher auf diesem Gebiete Erforschten bringen.

Das Koppsche Gesetz für das Molekularvolumen von Kohlenstoffverbindungen (Nernst, Theoretische Chemie, pag. 304) lautet:

Molekularvolumen beim Siedepunkt $= 11{\cdot}0\,m + 12{\cdot}2\,n_1 + 7{\cdot}8\,n_2 + 5{\cdot}5\,o + 22{\cdot}8\,p + 27{\cdot}8\,q + 37{\cdot}5\,r + 22{\cdot}6\,s$, wobei m die Anzahl Atome Kohlenstoff; n_1 „Carbonylsauerstoff"; n_2 Sauerstoff mit seinen beiden Valenzen an verschiedene Atome gebunden; o Wasserstoff; p Chlor; q Brom; r Jod; s Schwefel bedeuten.

Nach der Theorie beträgt das Volumen der Flüssigkeiten bei über-

einstimmenden Zuständen ein Vielfaches des von den Molekülen tatsächlich erfüllten Raumes. Die Konstanten der Koppschen Gleichung würden also den Volumina der einzelnen Atome direkt proportional sein.

Nun wurde aber aus der Molekularvolumtheorie der festen Verbindungen der Schluss gezogen, dass der chemische Radius eines Elementes der dritten Wurzel aus dem Atomgewichte proportional sei. Für die Ausdehnung eines Moleküles sind nun die dritten Potenzen der chemischen Radien der Atome massgebend. Es sollten sich daher die Konstanten der Koppschen Gleichung wie die Atomgewichte verhalten; dies ist aber durchaus nicht der Fall.

Ohne in irgend einer Weise eine Entscheidung treffen zu wollen, möchte ich folgendes zu bedenken geben:

Nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung für Flüssigkeiten $\left(p+\frac{a}{v_2}\right)(v-b)=RT$ wird das Volumen v durch eine Grösse b verkleinert, welche durch die Ausdehnung der einzelnen schwingenden Teilchen bedingt ist. Ist aber für die volumvermindernde Wirkung die lineare Schwingung massgebend, so wird bei der flüssigen Schwingung der volumvermindernde Faktor b der linearen Ausdehnung der schwingenden Teilchen proportional sein.

Die Konstanten der Koppschen Gleichung müssten sich daher annähernd wie die dritten Wurzeln aus den Atomgewichten verhalten, was auch tatsächlich (in erster Annäherung) erfüllt ist.

Untersuchungen über die Dissociation einiger kristallwasserhaltigen Salze[1]).

Von

H. Bolte.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 5. 12.)

I. Einleitung.

Unter der Dissociationsspannung kristallwasserhaltiger Salze versteht man die Dampftension, die denselben eigentümlich ist, gleichviel ob das Salz noch sämtliches Kristallwasser enthält, oder ein Teil ihm bereits auf irgend eine Weise entzogen ist. Infolge des Aufschlusses, den diese Dissociationsspannungen über den molekularen Aufbau der kristallwasserhaltigen Salze geben, wurden schon frühzeitig von mehrern Forschern Untersuchungen über dieselben nach verschiedenen Methoden angestellt.

Nach den Angaben früherer Beobachter war anzunehmen, dass ein System, bestehend aus mehrern Hydraten und Wasserdampf, letztern mit einer konstanten Dampfspannung, die dem höchsten Hydrat entspricht, abgibt, und dass bei allmählichem Wasserentzug an der Grenze zweier Hydrate nur eine sprungweise Änderung der Dissociationsspannung eintritt. Eine solche habe ich auch in einigen Fällen beobachtet, in einem Falle dagegen nimmt beim Übergang zu einem wasserärmern Hydrat die Dissociationsspannung nach meinen Beobachtungen kontinuierlich ab.

Eine kritische Übersicht über die bis zum Jahre 1877 angestellten Versuche und über die thermodynamischen Beziehungen hat A. H. Pareau[2]) zu Beginn seiner Abhandlung gegeben. P. C. F. Frowein[3]) stellt Beobachtungen über die Dissociationsdrucke nur einer Hydratstufe bei verschiedenen Temperaturen an und findet Beziehungen zwischen diesen Dampfspannungen und der Bindungswärme des Kristallwassers. Die Vermutung Froweins, dass die Spannung ausser einer

[1]) Auszug aus einer Hallenser Dissertation 1912.

[2]) Wied. Ann. **1**, 39 (1877).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 1 (1887).

sprungweisen Änderung noch eine kleine kontinuierliche Abnahme bei jedem Verlust von Kristallwasser erfährt, findet J. L. Andreae[1]) auf Grund seiner genauen Beobachtungen nach der von ihm dynamisch genannten Wägemethode nicht bestätigt. Müller-Erzbach[2]) und C. R. Schulze[3]) nehmen eine systematische Entwässerung der kristallwasserhaltigen Salze vor, jedoch nach einer Methode, die nicht ganz einwandfrei ist. Da nämlich die barometrische Messungsmethode der Dampfdrucke mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist, glaubt Müller-Erzbach, dieselben durch Bestimmung der relativen Dampfspannung — er versteht hierunter das Verhältnis der Dampfspannung eines Hydrats zu der reinen, unverbundenen Wassers — umgehen zu können. Bei dieser indirekten Messung des Dissociationsdrucks verwendet er zwei Glasröhrchen von gleichem Querschnitt und gleicher Länge, die an einem Ende zu Kugeln ausgeblasen sind. Die eine der Röhren wird mit dem zu untersuchenden Salz, die andere mit reinem Wasser gefüllt und beide in ein Glasgefäss gehängt, dessen Boden mit konzentrierter Schwefelsäure bedeckt ist. Das Verhältnis der Gewichtsverluste der beiden Röhren, die von Zeit zu Zeit gewogen werden, gibt nach Müller-Erzbach die relative Dampfspannung, aus der man nach den bekannten Dampfdrucken des reinen Wassers leicht die absolute der Hydrate berechnen kann. Schulze hat nach derselben Methode ausführlich $ZnSO_4 + 7H_2O$ in verschiedenen Modifikationen untersucht und nachgewiesen, dass diese Methode von Müller-Erzbach durchaus ungenaue Resultate liefert und zur Bestimmung der relativen Dampfspannung in keiner Weise verwertet werden kann. Zu diesem Ergebnis gelangt er, indem er Glasröhren von verschiedenen Durchmessern benutzt und die Salze einmal in pulverförmigem Zustande, dann als unverletzte Kristalle untersucht. Insbesondere zeigt sich nach seinen eingehenden Beobachtungen, dass die relativen Dampfspannungen der unverletzten Kristalle grösser sind als die der pulverisierten Substanzen unter sonst gleichen Bedingungen. Daraus würde folgen, dass die Hydrate als Kristalle eine grössere absolute Dissociationsspannung besässen als in pulverisiertem Zustande, was nach meinen Beobachtungen jedoch nicht der Fall ist. Auf die Ursache dieses falschen Resultats von Schulze werde ich später zu sprechen kommen.

Bei den Zeolithen nehmen die Dissociationsspannungen kontinuier-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 241 (1891).
[2]) Wied. Ann. **23**, 607 (1884); **25**, 357 (1885); **26**, 409 (1885).
[3]) Wied. Ann. **31**, 204 (1887).

lich mit der Wasserentziehung ab, wie G. Tammann[1]) nach einem von van Bemmelen[2]) angegebenen Verfahren festgestellt hat. Hierzu brachte er die Substanzen in kleinen Glaseimerchen über Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration und bestimmte von Zeit zu Zeit die Gewichtsverluste. Aus den bekannten Tensionen der Schwefelsäurelösungen ergaben sich die Dissociationsspannungen der Substanzen und aus den Gewichtsverlusten der Glaseimerchen die Wasserabgabe.

In der vorliegenden Arbeit sind einige Salzhydrate systematisch entwässert unter stetiger Beobachtung der Maximaltensionen; dem Übergang von einem wasserreichen zu einem wasserärmern Hydrat wurde bei der Untersuchung besondere Beachtung geschenkt.

II. Beschreibung des Apparats.

Nach eingehenden Vorversuchen, die in der vorliegenden Abhandlung nicht mitgeteilt sind, wurde folgende Form des Apparats für die zur langsamen Entwässerung des Salzes günstigste erachtet (vgl. Fig. 1).

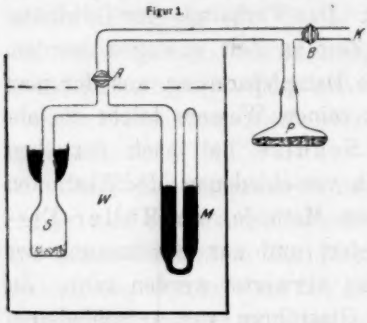


Fig. 1.

Das Gefäss S, das zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz dient, ist mit einem Quecksilberschliff an das Rohrsystem angesetzt, kann daher leicht abgenommen und gefüllt werden. M ist ein Quecksilbermanometer. Das Gefäss P, dessen Hals mit einem Ölschliff versehen war, enthält trockenes Phosphorpentoxyd zur Absorption des Wasserdampfs. Bei K konnte der Apparat an eine Wasserstrahlpumpe, bzw. an eine Sprengelsche Quecksilberluftpumpe angeschlossen werden. Der Apparat wurde bis an den Hahn A in ein schmales Gefäss aus Kupferblech getaucht, dessen zwei gegenüberliegende Seiten aus Spiegelglas bestanden. Das Gefäss war mit Wasser gefüllt, das durch einen Thermoregulator auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Vor jeder Druckablesung wurde der Apparat so gestellt, dass die durch die beiden Manometerschenkel bestimmte Ebene den Spiegelglasscheiben genau parallel war, um möglichst jeden Beobachtungsfehler zu vermeiden, der durch die ungleiche Dicke der von den Lichtstrahlen durchsetzten Wasserschicht und den Brechungskoeffizienten des Wassers hervorgerufen werden könnte. Die Manometereinstellung wurde mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 323 (1898); Wied. Ann. **63**, 16 (1897).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 233 (1896).

einem Kathetometermikroskop beobachtet, das auf einem vertikal verstellbaren Glastischchen ruhte. Drucke unter 7 mm wurden direkt an einer Zehntelmillimeterskala abgelesen, die sich im Mikroskop befand, grössere Drucke an einer Glasskala, die, den Manometerschenkeln genau parallel, dicht vor denselben angebracht war. Die in den Tabellen angegebenen Drucke sind Mittelwerte aus je 5—10 Ablesungen; die grösste beobachtete Differenz der am stärksten divergierenden Werte betrug bei zehn Ablesungen desselben Drucks 0·09 mm, in der Regel differierten die Werte um 0·02—0·04 mm. Die hintere Glasscheibe des Wasserbadgefässes war mit weissem Seidenpapiere belegt, um diffuses Licht einfallen zu lassen, die untere Hälfte jedoch bis zur Horizontalebene des abzulesenden Meniskus mit schwarzem Papiere. Hierdurch war eine sehr genaue Einstellung auf den Meniskus möglich.

Die Temperaturen wurden an einem in Zehntelgrade geteilten und vorher geeichten Quecksilberthermometer abgelesen. Die Temperaturschwankungen sind kleiner als 0·1°.

III. Durchführung der Versuche.

Nachdem die Hähne und Schliffe gut eingefettet und eingesetzt waren, wurde der Apparat unter Zwischenschaltung eines Phosphorpentoxydrohrs mit der Quecksilberluftpumpe evakuiert, einige Zeit in ein Wasserbad von hoher Temperatur gesetzt, dann abermals evakuiert, um auch die an den Glaswänden kondensierte Luft zu entfernen. Auf diese Weise wurde ein Vakuum erreicht, in dem noch ein Druck von 0·00 bis 0·02 mm *Hg* herrschte. Dann wurde der Apparat in das Wasserbad gestellt und von Zeit zu Zeit die Manometereinstellungen abgelesen. In einem Zeitraum von 3 bis 4 Wochen änderte sich der Druck nicht, es war also durch die Hähne, bzw. Schliffe keine Luft eingedrungen. Da in so kurzer Zeit eine Versuchsreihe nicht beendigt werden konnte, erfordern die Hähne eine sorgfältige Beobachtung und Behandlung. Sowie zu befürchten war, dass ein Hahn undicht wurde, nahm ich denselben nach der nächsten konstanten Druckeinstellung ab, reinigte ihn schnell mit Alkohol und Äther und evakuierte den ganzen Apparat wieder.

Nach diesen Vorversuchen wurde das Gefäss *S* mit einer kleinen gewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz gefüllt und das Gewicht des mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Gefässes *P*, das sorgfältig verschlossen war, festgestellt. Darauf wurde der Apparat zunächst mit einer Wasserstrahlpumpe, dann mit einer Sprengelschen Quecksilberluftpumpe evakuiert. Die Wasserstrahlpumpe hatte den Zweck,

das Evakuieren möglichst zu beschleunigen, um dem Salz durch langes Pumpen nicht zu viel Wasser zu entziehen. War nur noch ein Luftdruck von 0·00 bis 0·02 mm *Hg* vorhanden, so wurden die Hähne *B* und *A* geschlossen. Das Kristallwasser des Salzes verdunstet allmählich, und die Tension des Dampfs ist unmittelbar durch die Höhendifferenz der Quecksilberkuppen des Manometers gegeben. Diese und die Temperaturen des Wasserbads wurden von Zeit zu Zeit gemessen und sind in die Tabellen eingetragen. War die Maximaltension erreicht — als solche ist diejenige Tension definiert, die sich in einem Zeitraum von mindestens 24 Stunden nicht änderte —, so wurde Hahn *A* ungefähr eine Minute geöffnet, damit das Phosphorpentoxyd den Wasserdampf absorbieren konnte. Nach Schliessen des Hahnes *A* wurde das Gefäss *P* abgenommen, mit einem Gummiverschluss versehen und nach sorgfältiger Reinigung des Schliffs gewogen. Da die Gewichtszunahme des Gefässes nur sehr gering ist, habe ich das Gewicht desselben späterhin immer erst nach mehrern konstanten Druckeinstellungen bestimmt. Das Gewicht des Wasserdampfs, der eine einmalige Einstellung der Maximaltension bewirkt, kann als arithmetisches Mittel dann leicht berechnet werden. Auf diese Weise wurde dem Hydrat das Kristallwasser systematisch entzogen unter gleichzeitiger Bestimmung der abgegebenen Wassermenge und Beobachtung der Maximaltensionen. Nachdem sich der Maximaldruck wiederholt eingestellt hatte, wurde der Hahn *A* längere Zeit geöffnet, um durch direkte Einwirkung des Phosphorpentoxyds dem Salz etwas schneller Wasser zu entziehen. Denn es erwies sich bei dem langsamen Verlauf der Druckeinstellung als unmöglich, das Salz nur nach der ersten Methode zu entwässern. War die Dissociationsspannung so klein geworden, dass sie nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden konnte, so wurde der Versuch beendigt.

IV. Untersuchungen.

1. Kaliumhydroxyd.

Im Handel befindliches Kali causticum fusum purissimum wurde in der Kälte mit wenig Wasser gelöst; aus der sehr konzentrierten Lösung scheiden sich bei 0° durchsichtige, an der Luft sehr leicht zerfliessliche Kristalle aus. Zur Bestimmung des Wassergehalts muss das Hydroxyd in Chlorkalium verwandelt und der Kaliumgehalt desselben bestimmt werden. Es ergab sich danach für das Hydroxyd die Formel $KOH + 2{\cdot}013\, H_2O$.

Über den beobachteten Werten von Druck usw. steht die Zusammen-

setzung des Salzes und in Klammern die Wassermenge, die dem Dihydrat der stöchiometrischen Rechnung nach entzogen sein müsste.

Tabelle 1.

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
	$KOH + 2\,H_2O$.		
0·04	27·75°	0·0	
0·93	27·76		1 Std.
1·58	27·78		2 „
2·47	27·75		3 „
5·27	27·74		1 Tag
5·25	27·75		2 Tagen
5·26	27·75	2·1	3 „
0·09	27·76	2·1	
1·67	27·75		1 Std.
2·58	27·74		2 „
3·67	27·76		3 „
4·21	27·75		4 „
4·22	27·77		1 Tag
4·20	27·76	3·2	2 Tagen
0·08	27·75	3·2	
1·23	27·75		1 Std.
2·40	27·74		2 „
2·79	27·75		1 Tag
3·19	27·76		2 Tagen
3·48	27·75		3 „
3·62	27·76		4 „
3·61	27·75		5 „
3·62	27·74	4·1	7 „
0·06	27·74	4·1	
2·45	27·77		1 Tag
3·26	27·75		2 Tagen
3·51	27·76		3 „
3·60	27·75		4 „
0·06	27·78		
2·81	27·75		1 Tag
3·61	27·77		3 Tagen
3·61	27·74		4 „
0·09	27·75		
3·27	27·76		2 Tagen
3·62	27·78		3 „
3·61	27·75		4 „
0·05	27·74°		
3·01	27·76		2 Tagen
3·64	27·75		3 „
3·63	27·73		4 „
0·07	27·75		
3·18	27·79		1 Tag
3·60	27·74		2 Tagen
3·60	27·76		3 „
0·06	27·76		
3·63	27·75	11·9	2 Tagen
0·05	27·77	11·9	
3·09	27·74		1 Tag
3·60	27·73		2 Tagen
0·08	27·76		
3·62	27·78		1 Tag
3·61	27·75		2 Tagen
0·07	27·75		
3·62	27·79		1 Tag
0·05	27·76		
3·60	27·75	16·8	2 Tagen
0·05	27·76		Hahn *A*
0·04	27·78	44·6	2 Std. auf
0·04	27·78	44·6	
3·61	27·77		1 Tag
0·06	27·74		
3·60	27·75		1 Tag
0·05	27·76		
3·60	27·78		1 Tag
3·60	27·73	48·7	2 Tagen
0·09	27·74		Hahn *A*
0·05	27·75	80·9	$2^1/_2$ Std. auf
0·05	27·75	80·9	
2·87	27·78		1 Tag
3·61	27·74		3 Tagen

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
0·04	27·75°		
2·72	27·76		1 Tag
3·61	27·75		2 Tagen
0·07	27·75		
2·81	27·79		1 Tag
3·62	27·74	84·0	2 Tagen
0·06	27·75	84·0	
2·53	27·75		1 Tag
3·61	27·78		3 Tagen
0·08	27·78		Hahn *A*
0·04	27·75	93·3	20 Min. auf
	KOH + H_2O (91·6).		
0·04	27·75°	93·3	
1·12	27·75		1 Min.
1·50	27·76		1 Std.
1·51	27·76		2 „
1·50	27·75		1 Tag
1·51	27·77		2 Tagen
1·50	27·76		3 „
0·06	27·75		
1·21	27·76		1 Std.
1·50	27·75		2 „
1·51	27·76		1 Tag
0·07	27·75		
1·50	27·76		1 Tag
0·05	27·73		
1·51	27·77	97·2	2 Tagen
0·06	27·76	97·2	
1·50	27·75		1 Tag
2·08	31·70		2 Tagen
2·07	31·75		3 „
0·07	31·70		
2·12	31·70		1 Tag
0·05	31·72		
2·10	31·76	99·7	3 Tagen
0·05	31·70		Hahn *A*
0·04	31·76	105·3	2 Std. auf
0·04	31·76°	105·3	
1·00	31·77		1 Std.
2·00	32·09		1 Tag
2·08	31·75		2 Tagen
2·07	31·72		3 „
0·05	31·73		
1·06	31·76		1 Tag
1·93	32·01		2 Tagen
2·09	31·79		3 „
2·08	31·76	108·1	4 „
0·04	31·76	108·1	
1·00	31·75		1 Std.
1·99	31·71		1 Tag
1·98	31·75		2 Tagen
1·99	31·74		3 „
0·06	31·74		
1·59	32·40		1 Tag
1·61	33·27		2 Tagen
1·74	32·66		4 „
1·66	31·62		8 „
1·73	32·65		9 „
1·67	32·10		11 „
1·65	31·83		12 „
1·65	31·77	110·3	13 „
0·06	31·77	110·3	
1·34	31·76		1 Tag
1·42	31·80		2 Tagen
1·41	32·17		3 „
1·40	31·65		4 „
1·41	31·80		5 „
1·41	31·75		7 „
0·08	31·76		
1·00	31·55		1 Tag
1·19	31·81		2 Tagen
1·21	31·84		3 „
1·21	31·76		5 „
0·03	31·75		
0·74	31·78		1 Tag
0·74	31·72		3 Tagen
0·73	31·73	114·1	4 „

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
	$KOH + {}^3/_4\,H_2O$ (114·5).		
0·03	31·73°	114·1	
0·68	31·76		1 Tag
0·75	31·75		2 Tagen
0·73	31·76		3 „
0·02	31·78		
0·74	31·82		1 Tag
0·04	31·81	}	Hahn *A*
0·02	31·75	123·4 }	2 Std. auf
0·03	31·74	123·4	
0·45	31·73		1 Tag
0·58	31·72		2 Tagen
0·75	31·75		3 „
0·75	31·73		4 „
0·04	31·73		
0·35	31·75		1 Tag
0·45	31·76		2 Tagen
0·58	31·79		3 „
0·60	31·78		5 „
0·68	31·75		6 „
0·72	31·74°		7 Tagen
0·73	31·71		8 „
0·72	31·73		9 „
0·03	31·72		
0·31	31·71		1 Tag
0·33	31·75		2 Tagen
0·43	31·76		3 „
0·55	31·72		4 „
0·60	31·79		5 „
0·66	31·78		6 „
0·74	31·73		7 „
0·73	31·75	125·8	8 „
0·08	31·75	125·8 }	Hahn *A*
0·02	31·72	136·6 }	36 Std. auf
0·02	31·72	136·6	
0·13	31·71		2 Tagen
0·50	31·76		3 „
0·63	31·78		4 „
0·77	32·10		7 „
0·75	31·75		8 „
0·06	31·76	}	Hahn *A*
0·02	31·79	137·2 }	2 Tage auf

In 468·8 mg Kaliumhydroxyd, die in dem ersten Versuche — Tabelle 1 — zur Untersuchung kamen, sind unter Zugrundelegung der Formel $KOH + 2\,H_2O$ 183·2 mg Kristallwasser enthalten.

Nach zwei höhern Anfangsdrucken, die zweifellos von adsorbiertem Wasser herrühren, — die Kristalle müssen wegen des leichten Zerfliessens schnell getrocknet werden — stellt sich bei 27·75° dauernd ein Maximaldruck von 3·61 mm ein. Die einzelnen Maximaltensionen werden anfangs erst nach einigen Tagen erreicht; sind aber nur wenige Milligramm Kristallwasser entzogen, so steigt der Druck nach Schliessen des Hahns *A* unmittelbar bis ungefähr 2·5 mm an, so dass die Dissociationsspannung bereits nach einigen Stunden erreicht ist. Sind nur noch wenige Moleküle des Dihydrats vorhanden, so erfolgt die Druckeinstellung wieder langsamer. Das Dihydrat setzt also bei 30° im Vakuum seiner Verwitterung einen sehr geringen Widerstand entgegen.

Der Übergang zur zweiten Hydratstufe erfolgte nach einem Wasserentzug von 84·0 bis 93·3 mg. Der Berechnung nach entsprechen 91·6 mg

einem Molekül Wasser. Das zweite Hydrat hat also die Zusammensetzung $KOH + 1\,H_2O$. Der Übergang selbst konnte nicht beobachtet werden, da der Hahn *A* undicht geworden war, und der Apparat von neuem evakuiert werden musste.

Die Dissociationsspannung des Monohydrats ist ebenfalls konstant und beträgt bei 27·75° 1·50 mm und bei 31·75° 2·09 mm. Die Temperatur des Wasserbads wurde um einige Grade erhöht, damit die Maximaltension der wasserärmern Hydrate noch mit Sicherheit gemessen werden konnte. Der Verlauf der Druckeinstellung ist derselbe wie beim Dihydrat.

Nach einer Wasserabgabe von 108·1 mg nimmt der Druck nicht sogleich die konstante Spannung — 0·74 mm bei 31·75° — des wasserärmern Hydrats an, sondern es findet hier ein kontinuierlicher Übergang statt. Um Verzögerungserscheinungen kann es sich bei diesen Zwischendrucken nicht handeln, denn solche machen sich nach meinen Beobachtungen bereits innerhalb 24 Stunden bemerkbar. Die hier beobachteten Zwischendrucke sind aber, wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, mehrere Tage konstant. Der Übergang — vgl. Fig. 1 — ist nach einem Wasserverlust des Salzes von 114·1 mg beendet; diese entsprechen — der Berechnung nach 114·5 — $1^1/_4$ Molekülen Wasser; man kann also nicht umhin, dem dritten Hydrat die Zusammensetzung $KOH + {}^3/_4\,H_2O$ zuzusprechen. Dieses Hydrat setzt der Entwässerung einen weit grössern Widerstand entgegen als die höhern Hydrate.

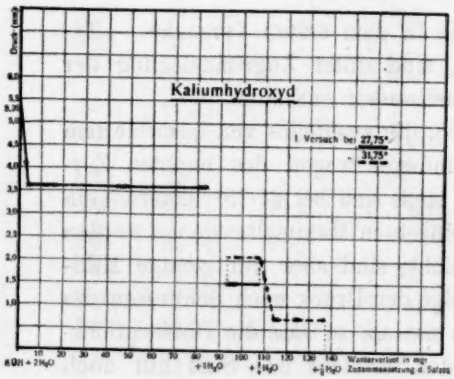


Fig. 2.

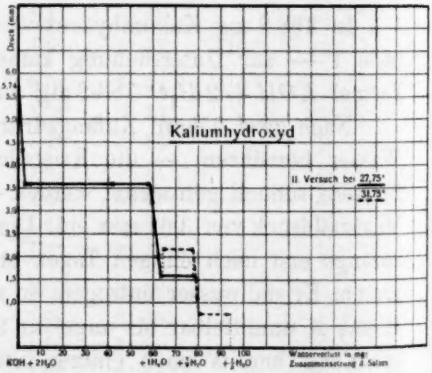


Fig. 3.

Nach der letzten Einstellung der Maximaltension von 0·74 mm, die sich nach einem Wasserverlust von 136·6 mg ergab, wurden vom Phosphorpentoxyd in zwei Tagen nur noch 0·6 mg Wasserdampf absorbiert,

so dass insgesamt 137·2 mg Kristallwasser dem Dihydrat entzogen worden sind, die $1^1/_2$ Molekülen — der Berechnung nach 137·4 mg — entsprechen. Das letzte halbe Wassermolekül ist so fest gebunden, dass sich bei 30° keine Dissociationsspannung ergibt.

Durch Wägen des entwässerten Salzes ergab sich, dass der oben mitgeteilte Wasserverlust um 0·6 mg zu klein war.

Bei einem zweiten Versuch — 320·7 mg mit 125·3 mg Kristallwasser — wurde auch ein kontinuierlicher Übergang vom Dihydrat zum Monohydrat beobachtet — vgl. Fig. 3 auf S. 346. Über den Verlauf der Druckeinstellung wurde dasselbe beobachtet wie im ersten Versuch.

Nach meinen Beobachtungen ist die Dissociationsspannung von:

	nach dem 1. Versuch	nach dem 2. Versuch
$KOH + 2\,H_2O$	3·61 mm	3·58 mm bei 27·75°
$KOH + 1\,H_2O$	1·50 „	1·58 „ „ 27·75°
$KOH + 1\,H_2O$	2·09 „	2·16 „ „ 31·75°
$KOH + {}^3/_4\,H_2O$	0·74 „	0·75 „ „ 31·75°

2. Magnesiumsulfat.

Mit dem von Kahlbaum-Berlin bezogenen „chemisch reinen" Magnesiumsulfat wurden drei Versuchsserien gemacht. Da die Ergebnisse gut übereinstimmen, habe ich im folgenden den Verlauf von nur zwei Versuchen auszugsweise wiedergegeben, und zwar in Tabelle 2 die Untersuchung über unverletzte, kleine Kristalle — 1·5165 g mit 775·8 mg Kristallwasser — und in Tabelle 3 die über fein gepulvertes Salz — 830·0 mg mit 424·6 mg Kristallwasser. Die Kristallwasserbestimmung der unverletzten Kristalle ergab 7·023 Moleküle, die des pulverisierten Salzes 7·019 Moleküle H_2O.

Tabelle 2.

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach	Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
	$MgSO_4 + 7\,H_2O$.			18·96	30·73°		3 Tagen
0·04	30·75°			18·96	30·72	9·3	4 „
16·32	30·78		1 Tag	18·95	30·76		2 „
18·95	30·74		3 Tagen	18·94	30·74		2 „
18·95	30·75		5 „	18·94	30·75	18·4	2 „
16·42	30·77		1 Tag	0·05	30·76	18·4	Hahn *A*
18·94	30·74		3 Tagen	0·02	30·75	101·3	$^1/_2$ Std. auf
18·95	30·76		4 „				

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
18·83	30·73°		4 Tagen
18·95	30·75		5 „
18·94	30·75	107·5	5 „
13·42	30·77	107·5	2 „
18·51	30·73		7 „
18·94	30·72		8 „
	$MgSO_4 + 6\,H_2O$ (110·8).		
0·03	30·75		
13·81	30·76		4 Tagen
15·96	30·77		6 „
15·96	30·75		8 „
15·95	30·77		7 „
15·95	30·74	115·4	8 „
15·94	30·77		5 „
15·94	30·73		5 „
0·07	30·74		Hahn *A*
0·02	30·75	131·7	10 Min. auf
15·95	30·76		1 Tag
15·95	30·77		2 Tagen
15·94	30·76		1 Tag
15·94	30·71	140·5	1 „
0·05	30·72	140·5	Hahn *A*
0·03	30·73	219·7	25 Min. auf
10·31	30·76	219·7	2 Tagen
15·32	30·77		7 „
15·94	30·78		8 „
	$MgSO_4 + 5\,H_2O$ (221·7).		
0·04	30·75		
7·33	90·76		1 Tag
12·48	30·77		6 Tagen
12·48	30·76		8 „
11·29	30·71		4 „
12·49	30·72		5 „
12·47	30·74		7 „
12·49	30·72		6 „

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
12·47	30·73°	230·0	5 Tagen
12·48	30·76		4 „
0·06	30·75		Hahn *A*
0·02	30·74	257·1	20 Min. auf
12·48	30·73		1 Tag
12·49	30·76		1 „
12·47	30·77		1 „
12·47	30·75		3 Tagen
0·03	30·75		Hahn *A*
0·03	30·76	310·0	1 Std. auf
12·48	30·77		4 Tagen
0·04	30·74		Hahn *A*
0·03	30·75	329·2	10 Min. auf
12·47	30·76		6 Tagen
12·48	30·72		9 „
	$MgSO_4 + 4\,H_2O$ (332·8).		
0·05	30·78		
4·26	30·75		1 Tag
6·87	30·76		4 Tagen
7·20	30·76		5 „
7·19	30·75		7 „
7·20	30·75	336·4	6 „
7·18	30·75		6 „
7·19	30·75		4 „
0·06	30·76		Hahn *A*
0·03	30·75	352·7	30 Min. auf
7·19	30·73		4 Tagen
7·20	30·76		4 „
	$MgSO_4 + 3\,H_2O$ (443·3).		
0·04	30·77		Hahn *A*
0·03	30·76	456·9	2 Std. auf
7·19	30·75		4 Tagen
7·20	30·75		6 „

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
0·05	30·74°		Hahn *A*
0·02	30·76	501·8	4 Std. auf
7·19	30·72		4 Tagen
7·20	30·75		4 „
7·21	30·77		4 „
0·07	30·75		Hahn *A*
0·03	30·76	552·8	4½ Std. auf
7·19	30·75		6 Tagen
7·20	30·75		7 „
7·19	30·70		7 „
	$MgSO_4 + 2\,H_2O$ (554·2).		
0·03	30·71		
2·53	30·73		4 Tagen
2·71	30·77		5 „
2·71	30·75	558·9	8 „
2·69	30·73		6 „
2·71	30·76		4 „
2·72	30·78		5 „
2·71	30·76		4 „
2·69	30·75		4 „

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
2·71	30·75°		4 Tagen
2·70	30·75	565·2	4 „
0·06	30·74		Hahn *A*
0·03	30·74	609·2	3 Std. auf
2·70	30·75		3 Tagen
2·71	30·77		3 „
2·69	30·74		3 „
2·72	30·77	613·3	3 „
0·07	30·73	613·3	Hahn *A*
0·03	30·76	643·8	4 Std. auf
2·71	30·78		5 Tagen
2·70	30·74		6 „
0·04	30·74		Hahn *A*
0·03	30·75	657·3	2½ Std. auf
2·71	30·77		8 Tagen
2·70	30·76	659·1	10 „
0·04	30·76	659·1	
0·04	30·74		3 „
	$MgSO_4 + 1\,H_2O$ (665·0).		

Tabelle 3.

	$MgSO_4 + 7\,H_2O$.		
0·06	30·75°	0·0	
11·48	30·77		1 Tag
18·43	30·77		6 Tagen
18·87	30·78		7 „
18·87	30·74		9 „
18·88	30·77		7 „
18·86	30·78		9 „
18·87	30·74		7 „
18·88	30·75	10·1	6 „
18·87	30·76		7 „
0·05	30·72		Hahn *A*
0·02	30·74	45·7	½ Std. auf
17·81	30·76		5 Tagen

18·87	30·71°		6 Tagen
18·86	30·75		7 „
18·88	30·73		6 „
18·86	30·77	53·2	6 „
0·04	30·75	53·2	Hahn *A*
0·03	30·75	87·6	2 Std. auf
	$MgSO_4 + 6\,H_2O$ (60·7).		
15·43	30·72		9 Tagen
15·91	30·73		10 „
15·90	30·75		11 „
15·89	30·78		7 „
15·89	30·75		8 „
15·91	30·75	94·4	7 „

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
$MgSO_4 + 5\,H_2O$ (121·3).			
0·04	30·75°		Hahn *A*
0·03	30·76	153·8	15 Std. auf
12·28	30·71		5 Tagen
12·56	30·78		6 „
12·54	30·79		7 „
12·55	30·73		6 „
12·54	30·75		6 „
12·56	30·73		7 „
12·55	30·72	163·7	6 „
$MgSO_4 + 4\,H_2O$ (182·0).			
0·06	30·73		Hahn *A*
0·02	30·75	213·9	16 Std. auf
6·79	30·77		6 Tagen
7·15	30·77		7 „
7·15	30·76		9 „
7·17	30·74°		6 Tagen
7·15	30·76	219·5	6 „
0·04	30·76		Hahn *A*
0·03	30·75	252·4	12 Std. auf
7·16	30·78		6 Tagen
7·15	30·78		7 „
7·16	30·75	256·1	6 „
0·03	30·77		Hahn *A*
0·03	30·75	320·9	24 Std. auf
$MgSO_4 + 2\,H_2O$ (303·3).			
2·56	30·72		7 Tagen
2·77	30·74		9 „
2·76	30·75		10 „
2·77	30·75	322·3	9 „

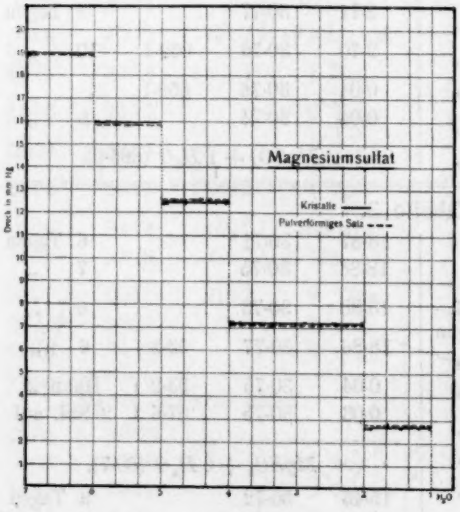


Fig. 4.

Wie aus den Tabellen und den Kurven der Fig. 4 deutlich hervorgeht, erfährt die Dissociationsspannung beim Auftreten der wasserärmern Hydrate nur eine sprungweise Änderung und keine kontinuierliche Abnahme. Bei dem Versuch über das pulverförmige Salz wurde den Übergängen keine besondere Beachtung mehr geschenkt; es kam mir bei dieser Untersuchung hauptsächlich auf den Verlauf der Druckeinstellung an.

Vergleicht man den Verlauf der Druckeinstellung in den beiden Versuchsreihen, so bemerkt man einen grossen Unterschied. Die Kristalle geben in allen Hydratstufen nach einigen sich langsamer einstellenden Anfangsdrucken das Kristallwasser viel leichter und schneller

als das pulverförmige Salz ab. Durch diese Tatsache findet die Beobachtung C. R. Schulzes, dass die relative Dampfspannung der Kristalle des Zinksulfats grösser war als die der pulverisierten Substanz, ihre Erklärung. Zu erwähnen ist, dass die langsame Druckeinstellung bei dem pulverförmigen Salze nicht durch die Bildung einer Lösungshaut hervorgerufen sein kann, denn die Oberfläche des Salzes wurde durch Schrägstellen des Apparats und starkes Klopfen an die Gefässwand oft verändert.

Nach meinen Versuchen beträgt bei 30·75° die Dissociationsspannung des:

	als Kristall	als pulverisiertes Salz
Heptahydrats	18·96 mm	18·87 mm
Hexahydrats	15·95 „	15·90 „
Pentahydrats	12·48 „	12·55 „
Tetrahydrats	7·19 „	7·16 „
Dihydrats	2·70 „	2·76 „

Das letzte Wassermolekül muss sehr fest gebunden sein, denn eine Dissociationsspannung des Monohydrats konnte bei 30° nicht festgestellt werden.

Frowein fand die Maximaltension des Heptahydrats zu 18·183 und 18·507 mm bei 30·75° und Cohen[1]) zu 18·96 mm. Diese Werte stimmen mit den von mir gefundenen nahe überein. Im Gegensatz dazu hat G. Wiedemann[2]) eine relative Dampfspannung von 0·888 bei 30° beobachtet, der eine absolute von 27·98 mm entsprechen würde.

Nach beendigtem Versuche wurde das entwässerte Salz gewogen und der Verlust an Kristallwasser festgestellt. Es ergab sich, dass der durch Wägen des Gefässes P gefundene Wasserverlust der Kristalle um 2 mg zu klein, der des pulverförmigen Salzes um 0·9 mg zu gross war.

Müller-Erzbach gibt auf Grund seiner Untersuchungen dem $MgSO_4 + 7\,H_2O$ die Konstitutionsformel $\frac{MgSO_4 + H_2O}{+\,5\,H_2O} + H_2O$, demzufolge nur das Mono-, Hexa- und Heptahydrat existieren müsste. Er deutet aber bereits an, dass die fünf Moleküle der zweiten Verbindungsstufe nicht gleichwertig seien. Will man unter Zugrundelegung der Dissociationsspannungen dem siebenfach gewässerten Magnesiumsulfat eine Konstitutionsformel geben, so kommt ihm nach meinen Beobachtungen folgende zu: $\frac{MgSO_4 + H_2O}{+\,H_2O} + 2\,H_2O + H_2O + H_2O + H_2O$.

[1]) Arch. neerland **5**, 295.

[2]) Wied. Ann. **31**, 221.

3. Mangansulfat.

Chemisch reines Mangansulfat wurde in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zu einer konzentrierten Lösung eingedampft. Aus dieser scheiden sich bei 0° nach einigen Tagen durchsichtige Kristalle von sehr blasser rötlicher Farbe aus, die fast schon bei Zimmertemperatur zerfliessen. Nach wiederholtem Umkristallisieren suchte ich möglichst klare, gut ausgebildete, aber kleine Kristalle — 927·1 mg — aus und brachte sie nach sorgfältigem Trocknen zwischen Fliesspapier in das Gefäss *S* des Apparats. Die übrigen Kristalle wurden zur Bestimmung des Kristallwassergehalts benutzt, der zu 7·01 Molekülen Wasser gefunden wurde.

Da der Entwässerungsprozess dem des Magnesiumsulfats entsprechend verlief, ist die Tabelle[1]) mit den beobachteten Werten an dieser Stelle nicht wiedergegeben.

Der Verlauf des Entwässerungsprozesses lässt sich auch aus der Kurve der Fig. 2 deutlich ersehen.

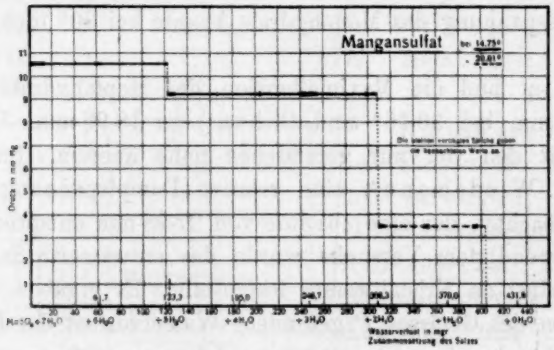


Fig. 5.

Die Dissociationsspannung des Heptahydrats beträgt bei 14·75° 10·55 mm *Hg*; sie wird, nachdem die Kristalle etwas verwittert sind, schon nach ungefähr 15 Stunden erreicht. Die Maximaltension des Hexahydrats[2]) ist dieselbe; sie sinkt erst auf 9·20 mm herab, nachdem das Salz 124·5 mg — zwei Moleküle — Wasser verloren hat. Die Maximaltension des Pentahydrats stellt sich anfangs erst nach einigen

[1]) Siehe Tabelle 1 der Dissertation.

[2]) Nach Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chemie [2] **3**, 281, Heidelberg 1908, scheidet sich aus einer gesättigten Lösung bei 2 bis 5° das Hexahydrat aus. Die Existenz desselben wird aber von andern Forschern, wie an derselben Stelle angegeben ist, bestritten. Tri- und Tetrahydrat sollen ebenfalls existieren; die Existenz des erstern wird ebenfalls bestritten.

Tagen ein, später jedoch schon nach zwölf Stunden. Tetra- und Trihydrat weisen keine andere Dissociationsspannung auf. Danach ist es auch erklärlich, dass beide Hydrate nebeneinander aus einer Lösung auskristallisieren können[1]). Die Tension des Dihydrats ist bei 14·7° sehr klein, so dass die Temperatur auf 20·01° erhöht werden musste, bei welcher die Spannung 3·48 mm beträgt. Das letzte halbe Wassermolekül scheint bedeutend fester gebunden zu sein, denn der Druck wurde, nachdem 403·5 mg Wasser dem Heptahydrat entzogen waren, unmessbar klein. Nach beendetem Versuch wurde das entwässerte Salz gewogen; es ergab sich, dass der durch Wägen des Phosphorpentoxydgefässes bestimmte Wasserverlust des Salzes um 1·9 mg zu gross ist.

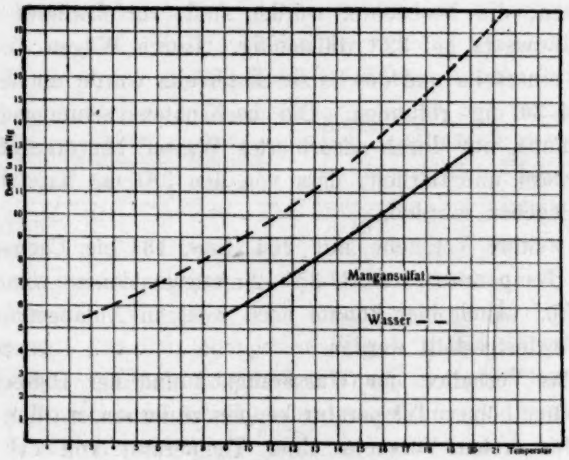


Fig. 6.

Bei den beiden beobachteten Übergängen sinkt die Spannung unmittelbar auf die des wasserärmern Hydrats herab, sie nimmt also sprungweise ab.

Nach Müller-Erzbach beträgt die relative Spannung des Pentahydrats 0·52, der eine absolute von 6·46 mm entspräche. Auf den Grund dieser Abweichung werde ich später zu sprechen kommen.

Nach Lescoeur[2]) beträgt die Dissociationsspannung bei 20° für:

$MnSO_4 + 1{\cdot}9\,H_2O$	$+ 1{\cdot}15\,H_2O$	$+ 1{\cdot}05\,H_2O$	$+ 1\,H_2O$
11·2 mm	10·8 mm	3·9 mm	3 mm

Daraus könnte man schliessen, dass die Spannung für das Dihydrat kontinuierlich mit der Wasserabnahme verläuft und nicht eine kon-

[1]) Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chemie [2] 3, 282 (1908).

[2]) Ann. Chim. Phys. [7] 4, 220 (1895).

stante Grösse ist. Ich habe weder einen so hohen Druck von 11 mm, noch eine kontinuierliche Abnahme beobachtet. Die Ursachen dieser abweichenden Beobachtung Lescoeurs sind mir unbekannt, da mir die Originalabhandlung nicht zugänglich war.

4. Carnallit und Kainit.

Der Carnallit $KCl.MgCl_2 + 6H_2O$ stammt aus der Carnallitzone des Berlepschschachtes Stassfurt.

In dem ersten Versuche über Carnallit kamen 992 mg zur Untersuchung. Die Tabelle 5 lässt erkennen, dass sich eine konstante Dissociationsspannung nicht ergab. Nach den vier kontinuierlich abnehmenden Drucken, die beobachtet worden sind, verschwindet die Tension des Kristallwassers bei 32° vollständig. Durch Wägen des Phosphorpentoxyds einerseits und des Salzes anderseits wurde die Wasserabgabe zu 3·8 und 3·6 mg gefunden. Die beobachteten Anfangsdrucke sind, wie ich glaube, nur durch adsorbiertes Wasser hervorgerufen worden. Denn es wäre unerklärlich, dass von den 387 mg Kristallwasser nur 3·7 mg abgegeben würden.

Zwei weitere Versuche mit 264, bzw. 131 mg Carnallit ergaben bei einer Temperatur von 37·35° Anfangstensionen von 6·45, bzw. 2·15 mm *Hg*. Auch hier konnte nach wenigen Anfangstensionen kein Druck mehr festgestellt werden.

Um das Verhalten der Wasserabgabe und der Dissociationsspannung bei einer höhern Temperatur kennen zu lernen, wurden die 992 mg Carnallit des ersten Versuchs einer Temperatur von 71° ausgesetzt. Wie aus der Tabelle 6 zu ersehen ist, steigt der Druck linear mit der Zeit an, so dass nach 15 Tagen noch keine konstante Spannung vorhanden war. Der Versuch wurde dann abgebrochen, weil es unmöglich war, bei dieser Temperatur die Hähne längere Zeit dicht zu halten.

Analog verhält sich der Kainit $KCl.MgSO_4 + 3H_2O$. Auch bei diesem Versuch — vgl. Tabelle 4 — sank der Druck nach fünf konstanten Einstellungen unter jede messbare Grenze, obwohl noch das gesamte Kristallwasser — die vom Phosphorpentoxyd absorbierten 4·5 mg sind im Vergleich zu den vorhandenen 319·3 mg Kristallwasser zu vernachlässigen — im untersuchten Salz vorhanden war. Die Anfangstensionen werden auch hier wohl nur durch adsorbiertes Wasser hervorgerufen.

Tabelle 4.

$KCl \,.\, MgSO_4 + 3\,H_2O.$

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach	Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
0·07	32·20°			2·37	32·35°		6 Tagen
13·50	32·35		4 Tagen	2·58	32·35		7 „
13·50	32·34	1·9	8 „	2·58	32·34	4·2	10 „
9·79	32·37		10 „	0·08	32·35		
9·82	32·35	2·9	14 „	0·70	32·37		2 „
7·35	32·36		8 ,	0·71	32·35	4·5	5 „
7·34	32·37	3·7	9 „				

Tabelle 5.

$KCl \,.\, MgCl_2 + 6\,H_2O.$

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach	Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
0·09	32·35°			0·18	32·35°		
6·23	32·35		2 Tagen	1·21	32·36		2 Tagen
10·93	32·34		8 „	1·20	31·36	3·0	6 „
10·95	32·36	1·6	10 „	0·89	32·36		16 „
2·01	32·38		4 „	0·92	32·35	3·4	19 „
2·00	32·37	2·3	6 „				

Tabelle 6.

$KCl \,.\, MgCl_2 + 6\,H_2O.$

Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach	Druck in mm *Hg*	Temperatur	Wasserverlust des Salzes in mg	Druckeinstellung nach
0·02	18·90°			5·67	71·10°		7 Tagen
0·11	63·50		1 Std.	6·40	71·30		9 „
2·65	71·20		4 „	7·43	71·70		11 „
3·01	70·90		1 Tag	8·59	71·60		13 „
3·90	70·70		3 Tagen	9·01	71·30		14 „
4·61	71·50		5 „	9·92	71·50	5·6	15 „

V. Ergebnisse.

Aus den Tabellen 2 und 3 für Magnesiumsulfat folgt, dass die Dissociationsspannungen in den von mir untersuchten Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler von der äussern Gestalt der Hydrate unab-

hängig sind. Nach meinen Versuchen ist auch die relative Dampfspannung der Kristalle und der pulverförmigen Substanz gleich. Bei Verwendung von Kristallen stellt sich die Maximaltension in viel kürzerer Zeit ein als bei pulverisiertem Salz derselben chemischen Zusammensetzung. Durch diese Tatsache findet, wie schon oben angedeutet ist, die Beobachtung C. R. Schulzes ihre Erklärung, dass bei Anwendung der Müller-Erzbachschen Methode die Kristalle eine höhere relative Spannung zeigen wie pulverisiertes Salz. Diese indirekte Methode zur Bestimmung der Dampfspannung setzt eben voraus, dass die Verdunstung des Kristallwassers der Hydrate und die des reinen Wassers gleichmässig erfolgte. Wäre das der Fall, so müsste sich die absolute Dissociationsspannung bei der barometrischen Methode linear mit der Zeit einstellen. Auch müsste innerhalb einer Hydratstufe und in allen Stadien derselben die maximale Druckeinstellung in gleichen Zeiten erreicht werden, was ich durch meine Beobachtungen aber nicht bestätigt finde. Dass die Entbindung des Kristallwassers der Hydrate nicht gleichmässig erfolgt, ersieht man auch aus den Tabellen von Müller-Erzbach, am deutlichsten aus der für Magnesiumsulfat, da hier die Temperaturen, auf die Müller-Erzbach überhaupt zu wenig Wert legt, einigermassen konstant sind. Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die relative Dampfspannung bei Beginn und am Ende der ersten Hydratstufe bedeutend kleiner ist als in der Mitte; es ist also während des mittlern Stadiums des Entwässerungsprozesses des Heptahydrats eine weit grössere Menge Wasserdampf in derselben Zeit — die Wägungen fanden alle 24 Stunden statt — abgegeben worden als am Anfang und Ende.

Aus der oben erwähnten Tatsache folgt ferner, dass bei Anwendung der Müller-Erzbachschen Methode, „namentlich bei Anwendung von Kristallen die Dampfspannung mit dem Quantum der Substanz" wachsen muss, wie C. R. Schulze beobachtet hat. Dieser führt jedoch diese Erscheinung auf den Umstand zurück, dass „die freie Oberfläche von Kristallen eine grössere ist als die einer pulverförmigen, in einer gleich weiten Röhre befindlichen Substanz"[1]).

Um das Verhalten der relativen Dampfspannung bei Temperaturänderung zu ermitteln, wurde in einem Zeitraum von 19 Tagen eine Dampfspannungskurve aufgenommen. Um sicher zu gehen, dass die Maximaltension auch in kurzer Zeit erreicht würde, kamen zum Teil entwässerte Kristalle zur Verwendung, deren chemische Zusammen-

[1]) Wied. Ann. **31**, 220 (1887).

setzung — $MnSO_4 + 4{\cdot}39\,H_2O$ — nach beendetem Versuch ermittelt wurde.

Tabelle 7.

t	S_2	S_1	S_2/S_1
9·0°	5·63	8·548	0·6586
10·0	6·18	9·140	0·6761
10·5	6·48	9·449	0·6858
11·0	6·80	9·767	0·6962
11·6	7·17	10·16	0·7057
12·0	7·41	10·43	0·7105
12·5	7·72	10·78	0·7162
13·0	8·06	11·14	0·7235
14·0	8·74	11·88	0·7357
14·7	9·20	12·43	0·7401
15·0	9·42	12·67	0·7435
15·8	9·95	13·34	0·7459
16·0	10·10	13·51	0·7476
16·5	10·47	13·95	0·7505
17·0	10·81	14·40	0·7507
18·0	11·53	15·33	0·7521
18·7	12·03	16·02	0·7509
19·0	12·21	16·32	0·7482
20·0	12·94	17·36	0·7454

Die beobachteten Maximaltensionen sind unter S_2 in die Tabelle 7 eingetragen; die einzelnen Drucke wurden nach je 24 Stunden abgelesen. Die Werte von S_1 sind die den „Tabellen von Landolt und Börnstein" entnommenen Maximaltensionen des freien Wassers. Die berechneten relativen Dampfspannungen finden sich in der vierten Spalte. Bei 9° beträgt sie 0·6586, steigt allmählich mit der Temperaturzunahme bis zu einem Maximum bei ungefähr 18°, um dann wieder abzunehmen. Es ist also nach meinen Beobachtungen die Behauptung Müller-Erzbachs, dass die relative Spannung mit der Temperaturzunahme stetig wachse, nicht ganz richtig. Ebensowenig kann ich mich mit der Ansicht Schulzes einverstanden erklären, dass die relative Spannung innerhalb eines grossen Intervalls, für Magnesiumsulfat, z. B. von 10 bis 80°, eine nahezu konstante Grösse sei, aus der man leicht die absoluten Dissociationsspannungen berechnen könne. Führt man die Rechnung wirklich aus, so erhält man Werte, die von den beobachteten um mehrere Millimeter abweichen.

Der Verlauf der Dampfspannungskurve des Pentahydrats von Mangansulfat ist am deutlichsten aus der Kurve der Fig. 6 zu erkennen; zum Vergleich habe ich die Dampfspannungskurve für reines Wasser

nach den Tabellen von Landolt und Börnstein mit eingezeichnet. Bei niedrigern Temperaturen verlaufen beide Kurven fast parallel, ungefähr von 18° an nimmt aber die Maximaltension des reinen Wassers sehr schnell zu, während die Kurve für Mangansulfat fast eine gerade Linie ist. Das Verhältnis der Ordinaten, d. h. die relative Spannung, wird dann wieder kleiner.

Beim Mangan- und Magnesiumsulfat nehmen die Dissociationsspannungen diskontinuierlich ab; beim Kaliumhydroxyd dagegen erfährt dieselbe beim Übergang zu einem wasserärmern Hydrat ausser einer sprungweisen Änderung noch eine kleine kontinuierliche Abnahme.

C. R. Schulze hat bei der Untersuchung des Zinksulfats die Beobachtung gemacht, dass bei Anwendung grösserer Mengen „erst die obersten Partien des Salzes vollständig verwittern, noch ehe die untern irgend welchen Wasserverlust erlitten haben, was man auch daraus ersehen kann, dass die unteren Kristalle noch vollständig durchsichtig oder ihr ursprüngliches Aussehen haben, während die obersten Schichten bereits vollständig oder wenigstens ziemlich stark verwittert sind. Allmählich schreitet die Verwitterung nach der Tiefe vor, und zwar rückt das Wasser der untern Schichten in dem Masse nach oben, als die obern Partien nicht mehr imstande sind, diejenigen Wassermengen zu liefern, die unter den gegebenen Bedingungen zur Verdunstung gelangen". Diese Erklärung des Verwitterungsprozesses scheint mir nicht zutreffend zu sein, denn danach ist das Auftreten der verschiedenen Dissociationsspannungen ganz unerklärlich, ja geradezu unmöglich. Dass die obern Schichten des Salzes zuerst Verwitterungserscheinungen zeigen, hatte ich bei der Untersuchung einer grössern Menge von Kristallen des Mangansulfats auch bemerkt. Aber nachdem nur wenige Milligramm Wasser entzogen waren, zeigten auch die untersten Schichten bereits Verwitterungserscheinungen. Ich untersuchte daraufhin eine grössere Menge Magnesiumsulfat, das mir wegen der vielen Hydratstufen zur Aufklärung dieses Vorgangs besonders geeignet schien; dazu wurde an Stelle des Gefässes *S* eine Glasröhre von ungefähr 1 cm Durchmesser benutzt. Sobald die obersten Schichten zu einer vollständig undurchsichtigen Masse verwittert waren, und die untern Schichten anfingen, Verwitterungserscheinungen zu zeigen, trennte ich die verwitterte Schicht vorsichtig ab und bestimmte den Kristallwassergehalt derselben, einerseits aus der Einstellung der Maximaltension, anderseits durch Wägen. Es ergab sich übereinstimmend, dass das verwitterte Salz noch aus Heptahydrat bestand. Daraus ergibt sich, dass die Erklärung des Verwitterungsprozesses von C. R. Schulze

nur für eine Hydratstufe, aber nicht für die gesamte Menge des Salzes gilt.

Auf Grund meiner Beobachtungen bin ich zu der Ansicht gekommen, dass das wasserärmere Hydrat nicht in allen Fällen als selbständiges Molekül neben dem wasserreichern existieren kann. Bei den untersuchten Sulfaten könnte man ein Gemenge von mehrern Hydraten annehmen; beim Kaliumhydroxyd dagegen liesse sich durch diese Annahme der kontinuierliche Übergang nicht erklären. Nimmt man jedoch an, dass beim Übergang zu einem wasserärmern Hydrat eine Umlagerung der Moleküle stattfindet, so fände dadurch diese auffallende Erscheinung beim Kaliumhydroxyd ihre Erklärung. Die konstanten Übergangsdrucke können dann durch den langsamen Verlauf der molekularen Umlagerung hervorgerufen sein.

Man könnte vielleicht annehmen, die beobachteten konstanten Zwischendrucke beim Kaliumhydroxyd wären dadurch bedingt worden, dass die Wasserreste des höhern Hydrats nicht ausreichten, den Raum mit Wasserdampf von der konstanten Spannung des höhern Hydrats zu erfüllen. Wäre das der Fall, dann könnte aber nur ein Zwischendruck auftreten und nicht mehrere, wie tatsächlich beobachtet wurde; denn dann ist es unerklärlich, dass das Wasser nicht schon während der ersten Druckeinstellung verdunstet ist und die Tension vermehrt hat. Ferner ist gegen diese Annahme einzuwenden, dass ungefähr 1·4 mg Wasserdampf genügten, um eine konstante Einstellung von 2·09 mm *Hg* zu bewirken. Während der einzelnen Übergänge sind aber mehrere Milligramm Wasser vom Phosphorpentoxyd aufgenommen worden; diese hätten also sicher hingereicht, den Apparat mindestens noch einmal mit Wasserdampf von konstanter höherer Spannung zu erfüllen.

Die Haloidsalze Kainit und Carnallit geben bei einer Temperatur von 30 bis 40° kein Kristallwasser ab; es lässt sich daher bei dieser Temperatur keine Dissociationsspannung feststellen. Bei 70° erfolgt die Wasserabgabe sehr langsam und linear mit der Zeit. Diesen Salzen scheint also keine konstante Dissociationsspannung zu entsprechen.

VI. Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Dissociationsspannung ist beim Magnesiumsulfat von der äussern Gestalt der Hydrate unabhängig.

2. Die relative Dampfspannung ist beim Mangansulfat nicht konstant.

3. Die Dissociationsspannungen nehmen beim Mangan- und Magnesiumsulfat sprungweise ab.

4. Beim Kaliumhydroxyd erfährt die Dissociationsspannung ausser einer sprungweisen Änderung noch eine kontinuierliche Abnahme.

5. Bei den Haloidsalzen Kainit und Carnallit konnte in dem Temperaturintervall von 30 bis 70° keine konstante Dissociationsspannung nachgewiesen werden.

Herrn Prof. Dr. E. Dorn möchte ich auch an dieser Stelle für die gütige Anregung und liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen.

Die Absorptionsspektra von Lösungen.

Von

Harry C. Jones[1]).

(Diese Arbeit bildet einen Teil einer Untersuchung, die mit Hilfe von Zuwendungen aus der Carnegie Institution of Washington ausgeführt worden ist.)

(Eingegangen am 1. 1. 12.)

Die frühere Arbeit über die Absorptionsspektra von Lösungen, die in diesem Laboratorium ausgeführt worden ist, wurde in dieser Zeitschrift bereits kurz besprochen[2]); auf einige der wichtigsten Ergebnisse wurde dabei hingewiesen.

Die Arbeit ist mit Hilfe von Zuwendungen aus der Carnegie Institution of Washington durch Dr. W. W. Strong und mich fortgesetzt worden, und wir sind neuerdings zu einigen interessanten Resultaten gelangt.

Seitdem die oben erwähnte Arbeit für diese Zeitschrift niedergeschrieben wurde, haben sich die Untersuchungen insbesondere mit den folgenden drei Aufgaben beschäftigt.

Erstens: Aufnahme der Absorptionsspektra von Lösungen verhältnismässig seltener und sehr seltener Stoffe, wie z. B. des Samariums, des Gadoliniums und Dysprosiums.

Zweitens: Spektrophotographische Untersuchung gewisser chemischer Reaktionen, insbesondere der Wirkung oxydierender Agenzien auf Uranosalze. Hierbei wurden sowohl schwache, als auch starke Oxydationsmittel angewendet, und die Uranosalze wurden in einheitlichen Lösungsmitteln und in Lösungsmittelgemischen aufgelöst.

Drittens: Untersuchung des Einflusses hoher Temperaturen auf das Absorptionsvermögen gelöster Stoffe. Mit Hilfe einer verschlossenen Stahlzelle, die im Innern mit Gold überzogen war, waren wir imstande, die Absorptionsspektra von Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol bis zu 195° zu photographieren.

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Felix Fraenckel, Düsseldorf.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 325 (1910).

I. Die Absorptionsspektra verhältnismässig seltener Stoffe.

Es wurden die Absorptionsspektra der folgenden Stoffe in folgenden Lösungsmitteln photographiert:

Ferrocyancalcium und Ferricyancalcium in Wasser;
Lithiumchromat und Lithiumbichromat in Wasser;
Aluminiumchromat und Calciumchromat in Wasser;
Kaliumnickelchromat und Kupferbichromat in Wasser;
Lösungen gewisser Erbiumsalze;
Neodymchlorid in Wasser;
Neodymchlorid als Methylalkoholat;
Neodymchlorid in Propylalkohol;
Neodymchlorid in Isopropylalkohol;
Neodymchlorid in Butylalkohol;
Neodymchlorid in Isobutylalkohol;
Neodymchlorid in Äther;
Neodymnitrat in Propylalkohol;
Neodymnitrat in Isopropylalkohol;
Neodymnitrat in Butylalkohol;
Neodymnitrat in Isobutylalkohol;
Neodymnitrat in Aceton;
Neodymnitrat in Äthylacetat;
Neodymacetat in Aceton;
Neodymacetat in Formamid.

Ebenso wurden folgende Uranyl- und Uranosalze in folgenden Lösungsmitteln untersucht:

Uranylchlorid in Propylalkohol;
Uranylchlorid in Isopropylalkohol;
Uranylchlorid in Butylalkohol;
Uranylchlorid in Isobutylalkohol;
Uranylchlorid in Äther;
Uranylchlorid in Methylacetat;
Uranylchlorid in Äthylacetat;
Uranylchlorid in Formamid;
Uranylnitrat in Propylalkohol;
Uranylnitrat in Aceton;
Uranylnitrat in Methylacetat;
Uranochlorid in Propylalkohol;
Uranochlorid in Isobutylalkohol;
Uranochlorid in Methylacetat.

Es würde zu weit führen, wollte man in dieser Arbeit die Wellenlängen der mannigfaltigen Absorptionsbanden all der verschiedenen Salze in den verschiedenen Lösungsmitteln angeben[1]). Einige Vergleichsresultate sollen jedoch angeführt werden, um zu zeigen, wie sie sich zur Solvattheorie der Lösungen verhalten.

Absorptionsspektra und die Solvattheorie der Lösungen.

Bei der Untersuchung der Absorptionsspektra der genannten Salze in all den oben angeführten Lösungsmitteln verfolgte man folgenden Zweck: Erstens handelt es sich hier um diejenigen Salze, die die schärfsten Absorptionslinien und -banden besitzen. Wenn sich diese Salze mit den verschiedenen Lösungsmitteln, in denen sie gelöst wurden, verbinden, so müssen die verschiedenen Solvate eines jeden Salzes ver-

[1]) Vgl. Carnegie Institution of Washington, Publication Nr. 160.

schiedene Resonanz gegenüber dem Licht besitzen, d. h. seine Lösungen in den verschiedenen Lösungsmitteln müssen verschiedene Absorptionsbanden aufweisen.

Dass dies der Fall sein muss, ist durch die frühere Arbeit von Jones und Anderson[1]) über die Absorptionsspektra von Lösungen von Neodymchlorid in Wasser und in Methylalkohol gezeigt worden. Es wurde von ihnen bewiesen, dass Neodymchlorid in wässerigen Lösungen andere Absorptionsbanden aufweist als in alkoholischen.

Zweitens wurden die Lösungsmittel so ausgewählt, dass verschiedene Glieder homologer Reihen benutzt wurden. Schliesslich wurden auch isomere Verbindungen als Lösungsmittel angewendet.

Da die Zahl der verwendeten Salze und Lösungsmittel gross ist, konnten wir feststellen, dass das Vorhandensein von „Lösungsmittelbanden" in den Absorptionsspektren verschiedener Salze in verschiedenen Lösungsmitteln ein ganz allgemeines ist.

Betrachten wir zunächst die verschiedenen Linien und Banden von Neodymchlorid in den verschiedenen Lösungsmitteln. Bei der Beschreibung der Absorptionsspektra von Neodym wenden wir folgende Bezeichnungen an:

α-Gruppe, in dem Gebiete λ 3400 bis λ 3600
β-Gruppe, bei ungefähr λ 3400
γ-Gruppe, von λ 4600 bis λ 4800
δ-Gruppe, von λ 5000 bis λ 5400
ε-Gruppe, bei λ 5800
ϱ-Gruppe, bei λ 6300.

Wir beginnen die Beschreibung des Neodymspektrums am violetten Ende, wie dies bei Benutzung eines Gitters üblich ist.

Die Veränderung der Spektren infolge Änderung des Lösungsmittels wird am besten veranschaulicht, wenn man die für Neodymchlorid erhaltenen Resultate in folgender Form wiedergibt.

α-Gruppe.

Lösungsmittel	$\lambda\lambda$				
Wasser	3390 schwach	3465 schmal stark	3505 schmal stark	3540 schmal stark	und 3560
Methyl- und Äthylalkohol	3475 am schwächsten	3505	3560 am breitesten und stärksten		

[1]) Vgl. Carnegie Institution of Washington, Publication Nr. 110; Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 359 (1910).

Lösungsmittel	λλ					
Propylakohol	3445 scharf	3460	3490	3510 schwach	3525 stark	3540 stark, schmal
	3560 verwaschen	3580 schwach				
Isopropylalkohol	3460	3510 und 3535				
	Diese Banden sind verschwommen, die mittlere ist die schwächste.					
Butylalkohol	3450 scharf schmal	3460 schwach	3492 verwaschen	3535 scharf schmal	3545	3560 sehr verwaschen
Isobutylalkohol	3455 schwach	3485 stärker	3515 sehr schwach	3545 und 3570		
Glycerin	3520 schwach	3475 stark scharf	3550 stark scharf			

β-Gruppe.

Lösungsmittel					
Wasser	λ 4271 sehr scharf	4290 schmal schwach			
Methyl- und Äthylalkohol	λ 4290	4325			
Propylalkohol	λ 4270 sehr schwach	4285	4330 breit schwach	4450 breit schwach	
Isopropylalkohol	λ 4265; dies ist die einzige Bande in der β-Gruppe.				
Butylalkohol	λ 4265	4285 und 4300			
	Alle drei schwach und von gleicher Intensität.				
Isobutylalkohol	λ 4300 sehr schwach				
Glycerin	λ 4288 scharf	4270 sehr schmal	und	4305 sehr schmal	

γ-Gruppe.

Lösungsmittel	λλ				
Wasser	4610 verschwommene Ränder	4645 sehr schwach	4685	4755 scharf	4820 schmal stark
Methyl- und Äthylalkohol	4700	4780 und 4825			
Propylalkohol	4600 schwach, verwaschen	4700	4770 und 4830		
Isopropylalkohol	4600 sehr verwaschen	4690 und 4730			
Butylalkohol	zwischen λ 4600 und λ 4800 traten keine Banden auf.				
Isobutylalkohol	4700	4730	4780	4830 und 4880 sehr schwach	
Glycerin	4620	4710	4730	4760	4790 und 4840

δ-Gruppe.

Lösungsmittel							
Wasser	λ 5090 schmal	5125 breit, verschwommen	5205 und 5222 stark und schmal		5255 schmal	5315 verschwommen, blass	
Methyl- und Äthylalkohol	λ 5125 verschwommen	5180 verschwommen schwächer	5220 schmal stark	5245 stark	5290 schmal	5315 schwach	
Propylalkohol	λ 5130 und 5180 breit und diffus	5220	5230	5250	5290	und 5330 sehr schwach	
Isopropylalkohol	λ 5100 breit	und 5320 und verwaschen					
Butylalkohol	λ 5085 schmal	5095 schmal, schwach	5130	5200	5215	5240	
	5270	5300					
Isobutylalkohol	λ 5150	5260	5215	5230	5250 und 5300		
Glycerin	λ 5120 breit	5170 schmal	5190 schmal	5230	5240	5250 und 5270 schwach	

ε-Gruppe.

Lösungsmittel						
Wasser	λ 5725 schmal, stark	5745 und 5765 stark doppelt	und 5795			
Methyl- und Äthylalkohol	λ 5725 verschwommene Ränder	5765 schmäler	5800 stark	5835 sehr stark		
	5860 verschwommen	5895 und 5925 undeutlich undeutlich				
Propylalkohol	λ 5740	5780	5810 und 5850			
Isopropylalkohol	λ 5720 breit, verwaschen		5780 und 5810			
Butylalkohol	λ 5750	5780	5820	5860	5900 und 5930	
Isobutylalkohol	λ 5740 schwach	5810 stark	5850 stark	5890	5920	5950 sehr schwach
	5995 und 6020 sehr schwach sehr schwach					
Glycerin	λ 5740 undeutlich	5790	5805	5820	und 5850	

Die oben wiedergegebenen, mit Neodymchlorid erhaltenen Resultate zeigen den Einfluss des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum dieser Verbindung. Die Banden besitzen in den verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Wellenlängen und verschiedene relative Intensität.

Nachdem festgestellt worden war, dass das Lösungsmittel einen so wichtigen Einfluss auf das Absorptionsspektrum des gelösten Stoffes ausübt, verwendeten Jones und Strong isomere organische Lösungsmittel, um festzustellen, ob so nahe verwandte Verbindungen die Lichtabsorption verschieden beeinflussen. Sie stellten Lösungen von Neodymchlorid in Propyl- und Isopropylalkohol und in Butyl- und Isobutylalkohol her und photographierten die Absorptionsspektra des Salzes in diesen isomeren Lösungsmitteln.

Vergleichen wir sorgfältig die Spektra von Neodymchlorid in Butyl- und Isobutylalkohol miteinander, so finden wir, dass die Banden in isobutylalkoholischer Lösung schwach und verwaschen erscheinen, und dass ihre relativen Intensitäten andere sind als in butylalkoholischer Lösung. In Butylalkohol erscheinen die Banden bedeutend schmaler und schärfer als in Isobutylalkohol. Weiter liegen die Banden von Neodymchlorid in Isobutylalkohol bei etwas grössern Wellenlängen als in Butylalkohol.

Um die Möglichkeit auszuschalten, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum auf einen im Neodymchlorid begründeten Umstand zurückzuführen sei, wurde Neodymchlorid in gleicher Weise wie das Chlorid untersucht. Es wurden die Absorptionsspektra von Neodymnitrat in Wasser, in Methylalkohol, in Äthylalkohol, in Gemischen dieser beiden Alkohole mit Wasser, in Propyl- und Isopropylalkohol, in Butyl- und Isobutylalkohol, in Aceton und Wasser, in Äthylester und in Formamid sorgfältig aufgenommen und untersucht. Beim Neodymnitrat seien die Resultate nur für die α-Banden angeführt:

Lösungsmittel	α-Banden.
Wasser	Praktisch die gleichen Banden wie bei Neodymchlorid, aber die Nitratbanden sind breiter und dunkler als die des Chlorids.
Methyl- und Äthylalkohol	Nur 2 Banden in dieser Gruppe λ 3465 und λ 3545
Propylalkohol	λ 3455, 3500 und 3585
Isopropylalkohol	λ 3460, 3505 und 3535
Butylalkohol	λ 3450, 3500 und 3540
Isobutylalkohol	Die Absorption im Ultraviolett war so stark, dass die α-Gruppe auf der Platte nicht herauskam. Die allgemeine Absorption ist die gleiche wie die des Chlorids in diesem Alkohol.
Aceton	λ 3475 und 3555
Äthylacetat	λ 3455 3500 und 3540

Obige Resultate genügen, um die Unterschiede in den Längen der Absorptionsbanden der α-Gruppe für Neodymnitrat in verschiedenen

Lösungsmitteln zu beweisen. Ähnliche Unterschiede machen sich bemerkbar, wenn wir die Banden der β- oder γ-Gruppe dieses Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln einander gegenüberstellen[1]), so dass es nicht nötig ist, die Vergleiche hier fortzusetzen.

Nachdem solch ausgesprochene Veränderungen der Absorptionsbanden von Neodymchlorid und -nitrat bei Veränderung des Lösungsmittels festgestellt worden waren, dehnten Jones und Strong diese Untersuchung auf Uransalze aus. Es seien einige Banden des Uranylchlorids in verschiedenen Lösungsmitteln zum Vergleiche angeführt.

Uranylchlorid.

Lösungsmittel	$\lambda\lambda$					
Wasser	4025,	4170,	4315,	4460,	4560,	4740 und 4920
Methylalkohol	4090,	4220,	4345,	4465,	4590,	4760 und 4930
Äthylalkohol	4100,	4250,	4400,	4580,	4750 und 4900	
Propylalkohol	4100,	4230,	4400,	4580,	4750 und 4910	
Isopropylalkohol	4100,	4250,	4360,	4560 und 4750		
Butylalkohol	4100,	4240,	4390,	4560,	4750 und 4970	
Isobutylalkohol			4400,	4560,	4720 und 4900	
Äther	4040,	4160,	4300,	4444 und 4630		
Methylacetat	4030,	4160,	4280,	4440,	4620,	4790 und 4920
Glycerin	4025,	4140,	4260,	4400,	4540,	4720 und 5050
Formamid			4450,	4650 und 4840		

Obige Zahlen sind ein gründlicher Beweis dafür, dass das Lösungsmittel einen wichtigen Einfluss auf die Lichtabsorption durch Stoffe, die in dem Lösungsmittel gelöst sind, ausübt, insbesondere wenn man berücksichtigt, eine wie grosse Anzahl Stoffe und Lösungsmittel insgesamt untersucht worden ist.

Nun bleibt noch die Frage übrig: Wie sind diese Erscheinungen zu erklären? Bevor wir diese Frage zu beantworten versuchen, müssen wir folgende Betrachtungen anstellen.

Ein in einem gegebenen Lösungsmittel aufgelöstes Salz wird durch ein bestimmtes Absorptionsspektrum charakterisiert. Wird ein Salz in Gemischen wechselnder Zusammensetzung zweier Lösungsmittel aufgelöst, so treten zwei bestimmte Absorptionsspektra auf, von denen ein jedes für ein Lösungsmittel charakteristisch ist. Ändert sich die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches, so geht nicht etwa das eine Spektrum allmählich in das andere über, sondern es ändern sich nur die relativen Intensitäten der beiden Spektra.

[1]) Die für alle Neodymnitratbanden gewonnenen Resultate sind veröffentlicht in Publication Nr. 160 der Carnegie Institution of Washington.

Gehen wir von demjenigen Gemisch zweier Lösungsmittel aus, in dem beide Spektra gleiche Intensität besitzen, und vermindern wir den Gehalt an *A* im Vergleich zu *B*, so wird das *A* entsprechende Spektrum schwächer und schwächer, und das *B*-Spektrum wird intensiver. Dies wurde zuerst von Jones und Anderson gefunden und ist später durch Jones und Strong wiederholt bestätigt worden.

Wird Neodymchlorid in einem Methylalkohol-Wassergemisch aufgelöst, so zeigt es eine bestimmte Serie „Wasserbanden" und eine bestimmte Serie „Methylalkoholbanden". Nimmt der Wassergehalt im Vergleich zum Alkoholgehalt in der Lösung ab, so vermindert sich die Intensität der „Wasserbanden", aber ihre Lage bleibt dieselbe.

Nimmt der Gehalt an Alkohol im Vergleich zum Wasser in der Lösung ab, so vermindert sich die Intensität der „Alkoholbanden", aber ihre Lage bleibt unverändert.

Jones und Anderson legten diese Tatsachen als strengen Beweis für die Auffassung aus, dass in der Lösung definierte Hydrate und definierte Alkoholate vorhanden sind.

Jeder Versuch, die oben beschriebenen Erscheinungen auf die verschiedenen Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel zurückzuführen, wäre zwecklos. Der von Jones und Anderson auf spektroskopischem Wege erbrachte Beweis der Solvation in der Lösung ist, wie wir gesehen haben, durch die Arbeit von Jones und Strong vielfach bestätigt worden. Eine grosse Anzahl Lösungsmittel und Salze ist untersucht, und die Existenz von „Lösungsmittelbanden" ist allgemein bewiesen worden.

Absorptionsspektra von Salzen des Gadoliniums, Dysprosiums und Samariums.

(Dieser Teil der Arbeit wurde durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Urbain ermöglicht, der die Oxyde obiger Elemente Herrn Dr. Strong geliehen hat.)

Das Absorptionsspektrum des Gadoliniums ist sehr wenig untersucht worden. Eine verdünnte Nitratlösung zeigte in einer 10 mm dicken Schicht mehrere schwache Banden bei λ 3500 bis λ 3390, mit einem Maximum bei λ 3470. Eine schwache Bande trat bei λ 3300 bis λ 2890 auf, und kontinuierliche Absorption begann bei ungefähr λ 2200. Nach Soret liegt eine Bande bei λ 2800 bis λ 2450.

Gadoliniumchlorid in Wasser.

Es wurde das Absorptionsspektrum einer 1·407 normalen Gadoliniumchloridlösung photographiert. Die Tiefe der Zelle betrug nachein-

ander 2, 10, 15, 22, 25 und 100 mm. Das Spektrogramm beweist, dass im Ultraviolett vollständige Absorption auftritt, die bei einer Schichtdicke von 2 mm bis zu mehrern Hundert Ångstrœmeinheiten beträgt. Lichtdurchlässigkeit beginnt bei ungefähr λ 2700. Bei einer Schichtdicke von 100 mm dehnt sich die Absorption bis ungefähr λ 3700 aus, und der Rand der Durchlässigkeit ist sehr breit.

Ausser dieser allgemeinen Absorption zeigt die Photographie zwei sehr scharfe Banden bei λ 2925 und λ 2980. Bei einer Schichtdicke von 10 mm erscheinen sie deutlich. Bei 100 mm Schichtdicke tritt eine schwache, ungefähr 25 Ångstrœmeinheiten breite Bande bei λ 3910 auf. Eine sehr schwache Bande liegt bei λ 3970; sie ist so schwach, dass man sie auf dem Originalfilm kaum sehen kann.

Gadoliniumchlorid in Äthylalkohol.

Es wurde die Absorption einer 0·8 normalen Gadoliniumchloridlösung in Äthylalkohol untersucht. Die Tiefe der Zellen betrug 2, 4, 9, 18 und 27 mm.

Eins der ausgesprochensten Charakteristika dieser alkoholischen Lösung ist die im Vergleich zur wässerigen Lösung ungeheuer starke Absorption im Ultraviolett. Der Rand dieser Absorption ist sehr verwaschen. Sie reicht bis ungefähr λ 3000 bei 2 mm und bis ungefähr λ 4400 bei 27 mm Schichtdicke.

Der einzige charakteristische Teil des Absorptionsspektrums ist eine sehr diffuse Bande bei λ 4360. In dem Masse, wie die Tiefe der Zelle zunimmt, verschiebt sich diese Bande allmählich in das Gebiet allgemeiner Absorption.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Absorptionsspektra der alkoholischen und der wässerigen Lösung sehr verschieden voneinander sind.

Das Absorptionsspektrum des Dysprosiums.

Über dieses Absorptionsspektrum ist sehr wenig veröffentlicht worden. Lecoq de Boisbaudran[1]) hat folgende, nach ihrer Intensität geordnete Banden beschrieben:

$Dy\alpha$, $\lambda = 4515$; $Dy\beta$, $\lambda = 4750$; $Dy\gamma$, $\lambda = 7565$; $Dy\delta$, $= 4275$.

Urbain[2]) hat nur λ 4740 und eine schwache Bande bei λ 4530 bis λ 4500 beobachtet.

---

[1]) Compt. rend. **102**, 1005 (1886).

[2]) Ann. Chim. Phys. **19**, 244 (1900).

Dysprosiumchlorid in Wasser.

Das allgemeine Aussehen der Banden ist im grossen und ganzen das gleiche, trotzdem ihre Intensität sehr verschieden ist. Die Ränder sind vollkommen scharf, trotzdem keine Bande so rein und scharf ist wie die Wasserbande λ 4271 des Neodyms.

Die erste im Ultraviolett beobachtete Bande liegt bei λ 3130. Wie aus dem Spektrogramm ersichtlich, sind die im Ultraviolett gelegenen Banden bei weitem die stärksten des ganzen Spektrums. λ 3130 ist eine der stärksten derselben und ungefähr 40 Ångstrœmeinheiten breit. Die nächste Bande, λ 3260 ist ungefähr 20 Ångstrœmeinheiten breit und ganz schwach. Das gleiche, auch bezüglich der Intensität, lässt sich von λ 3470, λ 3670, λ 3690, λ 3800, λ 3850, λ 4170, λ 4340, λ 4400 und λ 4430 sagen. Die letzten beiden Banden sind die stärksten der genannten. λ 3390 ist die stärkste Bande im ganzen Spektrum; sie besitzt scharfe Ränder, und ist mehr als 50 Ångstrœmeinheiten breit, während die starke Bande λ 3535 deren nur 30 breit ist. Bei λ 4650, λ 5300 und λ 6350 erscheinen andere Banden, aber sie sind so schwach, dass man ihre Lage kaum messen kann. Die Bande λ 3970 ist sehr breit und schwach.

Im Spektrogramm einer Lösung von 100 mm Schichtdicke tritt eine Reihe neuer Banden auf. Die Absorption im Ultraviolett ist so stark geworden, dass sie sich bis λ 4050 erstreckt. Die Bande λ 4160 ist scheinbar doppelt und am violetten Ende bedeutend intensiver. Die Banden λ 4190 und λ 4220 sind bedeutend schwächer, die erstere verschwimmt fast mit λ 4160. Ausserdem erstrecken sich Absorptionsbanden von λ 4250 bis λ 4300, von λ 4450 bis λ 4580, von λ 4680 bis λ 4820. Sehr schwache Banden treten auf bei λ 4840, λ 4890, λ 4930, λ 4960, λ 5425, λ 5460, λ 5490, λ 5520, λ 6460, λ 6570 und λ 6600. Die Bande λ 5380 ist stark und verschwindet beinahe mit den übrigen Banden dieses Gebietes. Die Bande λ 6440 ist gleichfalls stark. Die Banden λ 6440 und λ 6460 sind sehr verwaschen und bilden beinahe eine einzige Bande.

Dysprosiumchlorid in Methylalkohol.

Es wurde das Absorptionsspektrum einer Lösung von Dysprosiumchlorid in Methylalkohol photographiert. Die Absorption der alkoholischen Lösung ist stärker als die der wässerigen, insbesondere die allgemeine ultraviolette Absorption. Andererseits sind relative Intensität, Anzahl, Wellenlängen und allgemeines Aussehen der Absorptionsbanden in beiden Lösungsmitteln genau dieselben.

Dysprosiumchlorid in Äthylalkohol.

Abgesehen von der bedeutend stärkern Absorption im Ultraviolett, sind die Spektra von Dysprosiumchlorid in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol nahezu dieselben. Die Äthylalkoholbande λ 5400 ist breiter und besitzt grössere Wellenlänge als die Wasser- und Methylalkoholbande λ 5380.

Die Tatsache, dass diese eine Bande scheinbar andere Wellenlänge in Äthylalkohol als in Wasser besitzt, während die übrigen Dysprosiumbanden in beiden Lösungsmitteln die gleichen zu sein scheinen, könnte dahin ausgelegt werden, dass diese Bande keine Dysprosiumbande ist. Ein solcher Unterschied könnte zu einer Methode zum Nachweis von Salzen zweier verschiedenen Elemente in einer Lösung führen. Im Falle der Neodymsalze wurde allgemein gefunden, dass alle Lösungsmittelbanden mehr oder weniger charakteristisch sind, falls ein Lösungsmittel eine charakteristische Bande besitzt. Andererseits muss daran erinnert werden, dass im Falle der Uranylbanden die durch verschiedene Lösungsmittel hervorgerufenen Unterschiede im allgemeinen für Banden grösserer Wellenlängen bedeutend stärker waren. So können wir annehmen, dass in dem oben erwähnten Falle, Dysprosiumchlorid in Äthylalkohol, die Bande λ 5380 nicht dem Dysprosium gehört. Möglicherweise kann der Unterschied in der Wirkung von Säuren auf die Banden der Spektren eines gegebenen Salzes, oder die Verschiedenheit der Spektra in verschiedenen Lösungsmitteln, zur Unterscheidung der verschiedenen Elemente benutzt werden.

Dysprosiumacetat in Wasser.

Das Absorptionsspektrum einer 0·4-norm. wässerigen Dysprosiumacetatlösung wurde photographiert. Die Zellen waren 4, 16, 25 und 34 mm tief. Das Spektrum ist dem der wässerigen Chloridlösung sehr ähnlich, die Banden sind jedoch etwas stärker verwaschen. Die Wellenlängen der Banden scheinen für das Chlorid und das Acetat die gleichen zu sein. Die Acetatbanden werden nach dem roten Ende zu breiter, so dass sie dort, wo sie ganz breit geworden sind, nach dem roten Ende zu verschoben erscheinen. Zugabe konzentrierter Salpetersäure beeinflusst die Wellenlänge oder das Aussehen der Dysprosiumacetatbanden in Wasser nur wenig.

Das Absorptionsspektrum von Samarium.

Das Absorptionsspektrum des Samariums ist bedeutend gründlicher untersucht worden als das des Gadoliniums und Dysprosiums.

Das allgemeine Aussehen der Absorptionsspektra von Samariumsalzen ist dem der Dysprosiumsalze sehr ähnlich. Die starken Banden liegen in nahezu demselben violetten und ultravioletten Teil des Spektrums.

Das allgemeine Aussehen der einzelnen Banden ist dem der Dysprosiumbanden sehr ähnlich, die des Samariums sind jedoch etwas schmaler und haben schärfere Ränder.

Samariumchlorid in Wasser.

Es wurde das Absorptionsspektrum einer wässerigen Samariumchloridlösung photographiert. Ihre Normalität war 1·31, die Tiefe der Zellen war 2, 6, 12, 16, 20 und 100 mm.

Aus dem Spektrogramm ist ersichtlich, dass die ultraviolette Absorption in wässeriger Lösung sehr klein ist. Eine schwache und scheinbar breite Bande tritt bei ungefähr λ 3050 auf. Bei 6 mm Zellentiefe sieht man Banden bei λ 3200, λ 3320, λ 3510, λ 3630, λ 3910 usw.; die übrigen Banden sind sehr schwach. Von den genannten ist λ 3910 bei weitem die stärkste aller Samariumbanden. Bei 20 mm Schichtdicke treten folgende Banden auf: λ 3420 (schwach, ungefähr 20 Ångstrœmeinheiten breit), λ 3470 bis λ 3540, λ 3550 sehr schwach, λ 3570 sehr schwach, λ 3600 bis λ 3660, λ 3720 sehr schwach und breit, λ 3770 schwach, λ 3800 (ungefähr 20 Ångstrœmeinheiten breit), λ 3860 bis λ 3945 λ 3970, λ 4050, λ 4070, λ 4320 sehr breit und schwach, λ 4540 (ungefähr 40 Angstrœmeinheiten breit); das Gebiet λ 4640 bis λ 4750 besteht aus zwei verwaschenen Banden, die praktisch ineinander verlaufen, λ 4800 schwach, λ 5110 schwach. Weitere Banden treten noch im Gebiet grösserer Wellenlängen auf, aber sie sind sehr schwach.

Eine 100 mm starke Schicht zeigte vollständige Absorption der Wellenlängen unterhalb λ 4130. Es traten Banden auf bei λ 4210 bis λ 4370, eine ungefähr 30 Ångstrœmeinheiten breite Bande bei λ 4420, eine von λ 4470 bis λ 4840, λ 4890 bis λ 4950, λ 4200, λ 4230 (diese beiden letzten besitzen ungefähr dieselbe Intensität, sind eher verwaschen und ungefähr 20 Ångstrœmeinheiten breit), λ 5500, λ 5525; diese beiden Banden sind dem vorhergehenden Paar sehr ähnlich, jedoch bedeutend intensiver.

Samariumnitrat in Wasser.

Die Absorptionsbanden einer wässerigen Samariumnitratlösung besitzen bezüglich Intensität, Wellenlänge usw. fast die gleichen Charakteristika wie die Wasserbanden des Samariumchlorids.

Samariumchlorid in Methyl- und Äthylalkohol.

Das Absorptionsspektrum des Samariumchlorids in Methylalkohol ist dem in Äthylalkohol so ähnlich, dass wir nur das erstere ausführlich beschreiben wollen. Die allgemeine Absorption im Ultraviolett und Violett ist in äthylalkoholischer Lösung bedeutend stärker als in methylalkoholischer.

Es wurde das Absorptionsspektrum einer normalen Lösung von Samariumchlorid in Methylalkohol aufgenommen, bei Zellentiefen von 2, 5, 9, 18 und 27 mm. Das Spektrogramm weist folgende Banden auf: λ 3200, λ 3330, λ 3500, λ 3540, λ 3640, λ 3910, λ 3925 und einige schwächere Banden weiter nach dem roten Ende zu; λ 3200 sehr schwach, λ 3330, λ 3350, λ 3430 und λ 3450 sehr schwach und verwaschen, fast wie eine einzige Bande aussehend; λ 3500, λ 3540, λ 3570, λ 3640, λ 3910, die stärkste Bande im ganzen Spektrum, ungefähr 35 Ångstrœmeinheiten breit, λ 3950 10 Ångstrœmeinheiten breit, λ 3970 ungefähr 6 Ångstrœmeinheiten breit, λ 4060 und λ 4100, jede ungefähr 30 Ångstrœmeinheiten breit und vollständig schwach. Ausser den erwähnten lagen noch Banden bei λ 4290 schwach, λ 4310 schwach, λ 4350 schwach, λ 4410 schwach, λ 4520, λ 4545, λ 4570 (diese dreifache Bande ist völlig symmetrisch, die mittlere ist bei weitem die stärkste); λ 4650, λ 4705 und λ 4760, jede derselben ungefähr 40 Ångstrœmeinheiten breit, verwaschen und schwach, die mittlere Bande ist die stärkste; λ 4810 ungefähr 10 Ångstrœmeinheiten breit; λ 4920 vollständig schwach und verwaschen und λ 5200 sehr schwach.

Ausser den erwähnten Banden sind im Gebiet grösserer Wellenlängen keine andern sichtbar.

Samariumchlorid in Wasser und Äthylalkohol.

Es wurde das Absorptionsspektrum von Samariumchlorid in Gemischen aus Wasser und Äthylalkohol photographiert. Der Übergang des Alkoholspektrums in das Wasserspektrum ist aus der Verschiebung der Banden leicht ersichtlich. Weiter ist die grosse Beständigkeit der Wasserbanden aus der Aufnahme ersichtlich, da in diesem Falle der Gehalt an Wasser nur etwa 5% betrug. λ 3970 scheint eine charakteristische Wasserbande zu sein. Die Samariumbanden scheinen sich daher ebenso zu verhalten wie die Neodymbanden, trotzdem hier keine Bande vorhanden ist, die das Verhalten so deutlich zeigt, wie im Falle des Neodyms die Wasserbande λ 4271 und die entsprechende Alkoholbande λ 4290.

Das allgemeine Aussehen der Absorptionsspektra von Samariumsalzen ist dem der Dysprosiumsalze sehr ähnlich. Die starken Banden liegen in nahezu demselben violetten und ultravioletten Teil des Spektrums.

Das allgemeine Aussehen der einzelnen Banden ist dem der Dysprosiumbanden sehr ähnlich, die des Samariums sind jedoch etwas schmaler und haben schärfere Ränder.

Samariumchlorid in Wasser.

Es wurde das Absorptionsspektrum einer wässerigen Samariumchloridlösung photographiert. Ihre Normalität war 1·31, die Tiefe der Zellen war 2, 6, 12, 16, 20 und 100 mm.

Aus dem Spektrogramm ist ersichtlich, dass die ultraviolette Absorption in wässeriger Lösung sehr klein ist. Eine schwache und scheinbar breite Bande tritt bei ungefähr λ 3050 auf. Bei 6 mm Zellentiefe sieht man Banden bei λ 3200, λ 3320, λ 3510, λ 3630, λ 3910 usw.; die übrigen Banden sind sehr schwach. Von den genannten ist λ 3910 bei weitem die stärkste aller Samariumbanden. Bei 20 mm Schichtdicke treten folgende Banden auf: λ 3420 (schwach, ungefähr 20 Ångstrœmeinheiten breit), λ 3470 bis λ 3540, λ 3550 sehr schwach, λ 3570 sehr schwach, λ 3600 bis λ 3660, λ 3720 sehr schwach und breit, λ 3770 schwach, λ 3800 (ungefähr 20 Ångstrœmeinheiten breit), λ 3860 bis λ 3945 λ 3970, λ 4050, λ 4070, λ 4320 sehr breit und schwach, λ 4540 (ungefähr 40 Angstrœmeinheiten breit); das Gebiet λ 4640 bis λ 4750 besteht aus zwei verwaschenen Banden, die praktisch ineinander verlaufen, λ 4800 schwach, λ 5110 schwach. Weitere Banden treten noch im Gebiet grösserer Wellenlängen auf, aber sie sind sehr schwach.

Eine 100 mm starke Schicht zeigte vollständige Absorption der Wellenlängen unterhalb λ 4130. Es traten Banden auf bei λ 4210 bis λ 4370, eine ungefähr 30 Ångstrœmeinheiten breite Bande bei λ 4420, eine von λ 4470 bis λ 4840, λ 4890 bis λ 4950, λ 4200, λ 4230 (diese beiden letzten besitzen ungefähr dieselbe Intensität, sind eher verwaschen und ungefähr 20 Ångstrœmeinheiten breit), λ 5500, λ 5525; diese beiden Banden sind dem vorhergehenden Paar sehr ähnlich, jedoch bedeutend intensiver.

Samariumnitrat in Wasser.

Die Absorptionsbanden einer wässerigen Samariumnitratlösung besitzen bezüglich Intensität, Wellenlänge usw. fast die gleichen Charakteristika wie die Wasserbanden des Samariumchlorids.

Samariumchlorid in Methyl- und Äthylalkohol.

Das Absorptionsspektrum des Samariumchlorids in Methylalkohol ist dem in Äthylalkohol so ähnlich, dass wir nur das erstere ausführlich beschreiben wollen. Die allgemeine Absorption im Ultraviolett und Violett ist in äthylalkoholischer Lösung bedeutend stärker als in methylalkoholischer.

Es wurde das Absorptionsspektrum einer normalen Lösung von Samariumchlorid in Methylalkohol aufgenommen, bei Zellentiefen von 2, 5, 9, 18 und 27 mm. Das Spektrogramm weist folgende Banden auf: λ 3200, λ 3330, λ 3500, λ 3540, λ 3640, λ 3910, λ 3925 und einige schwächere Banden weiter nach dem roten Ende zu; λ 3200 sehr schwach, λ 3330, λ 3350, λ 3430 und λ 3450 sehr schwach und verwaschen, fast wie eine einzige Bande aussehend; λ 3500, λ 3540, λ 3570, λ 3640, λ 3910, die stärkste Bande im ganzen Spektrum, ungefähr 35 Ångstrœmeinheiten breit, λ 3950 10 Ångstrœmeinheiten breit, λ 3970 ungefähr 6 Ångstrœmeinheiten breit, λ 4060 und λ 4100, jede ungefähr 30 Ångstrœmeinheiten breit und vollständig schwach. Ausser den erwähnten lagen noch Banden bei λ 4290 schwach, λ 4310 schwach, λ 4350 schwach, λ 4410 schwach, λ 4520, λ 4545, λ 4570 (diese dreifache Bande ist völlig symmetrisch, die mittlere ist bei weitem die stärkste); λ 4650, λ 4705 und λ 4760, jede derselben ungefähr 40 Ångstrœmeinheiten breit, verwaschen und schwach, die mittlere Bande ist die stärkste; λ 4810 ungefähr 10 Ångstrœmeinheiten breit; λ 4920 vollständig schwach und verwaschen und λ 5200 sehr schwach.

Ausser den erwähnten Banden sind im Gebiet grösserer Wellenlängen keine andern sichtbar.

Samariumchlorid in Wasser und Äthylalkohol.

Es wurde das Absorptionsspektrum von Samariumchlorid in Gemischen aus Wasser und Äthylalkohol photographiert. Der Übergang des Alkoholspektrums in das Wasserspektrum ist aus der Verschiebung der Banden leicht ersichtlich. Weiter ist die grosse Beständigkeit der Wasserbanden aus der Aufnahme ersichtlich, da in diesem Falle der Gehalt an Wasser nur etwa 5% betrug. λ 3970 scheint eine charakteristische Wasserbande zu sein. Die Samariumbanden scheinen sich daher ebenso zu verhalten wie die Neodymbanden, trotzdem hier keine Bande vorhanden ist, die das Verhalten so deutlich zeigt, wie im Falle des Neodyms die Wasserbande λ 4271 und die entsprechende Alkoholbande λ 4290.

Da die Wasserbanden so beständig sind, wäre es sehr interessant, diese Arbeit bis zur Gefriertemperatur des Alkohols auszudehnen. Im allgemeinen steigerte eine Temperaturerniedrigung die Beständigkeit der Wasserbanden.

II. Selektive Wirkung chemischer Reagenzien auf Solvate.

In einer in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichten ältern Arbeit wurde nachdrücklich auf die Tatsache hingewiesen, dass bei Behandlung eines Salzes einer Base mit einer Säure die Absorptionslinien und -banden des ersten Salzes allmählich in die des zweiten übergehen. Dies bedeutet, dass sie alle Lagen zwischen den Banden des ersten Salzes und denen des zweiten einnehmen, und dies hängt allein ab vom relativen Mengenverhältnis des ersten Salzes und der zugefügten Säure.

Seitdem ist eine bedeutend grössere Anzahl von Fällen, in denen die gleiche Erscheinung auftritt, untersucht worden. Es wurde die Oxydation einer Anzahl Uranosalze durch eine grosse Anzahl Oxydationsmittel spektroskopisch untersucht, und diese allmähliche Verschiebung der Absorptionsbanden aus der Lage für das ursprüngliche Salz in die für die neue Verbindung wurde ganz allgemein beobachtet.

Es würde zu weit führen, wollte man hier alle Ergebnisse ausführlich wiedergeben: in dieser Hinsicht muss auf die Veröffentlichung Nr. 160 der Carnegie Institution of Washington verwiesen werden. Es mag hier die Angabe genügen, dass die früher gewonnene Schlussfolgerung durch alle neuern Untersuchungen bestätigt zu sein scheint. Diese Folgerung lautet, dass sich bei Behandlung des Salzes einer Säure mit einer andern Säure eine Anzahl, und wahrscheinlich eine grosse Anzahl, intermediärer Systeme oder Verbindungen bildet, bevor das Endprodukt erreicht wird. Diese instabilern, intermediären Systeme, die den intermediären Lagen der Absorptionsbanden entsprechen, werden in unsern üblichen chemischen Gleichungen überhaupt nicht berücksichtigt.

Eine Reihe Erscheinungen, die, soweit uns bekannt, vollständig neu sind, ist kürzlich bekannt geworden. Gewisse chemische Reagenzien scheinen eine selektive Oxydationswirkung auf Solvate auszuüben.

Löst man Uranobromid in jenem Methylalkohol-Wassergemisch, in dem die „Wasser"- und die „Alkohol"-Banden gleiche Intensität besitzen, und fügt man in einer andern Portion desselben Wasser-Methyl-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 325 (1910).

alkoholgemisches gelöstes Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so verschwinden sowohl die „Alkohol"- als auch die „Wasser"-Banden in gleichem Verhältnis; dies beweist, dass Wasserstoffsuperoxyd auf diese beiden Solvate keine selektive Wirkung ausübt.

Wird andererseits Uranobromid in einem Gemisch aus 3·5 Teilen Wasser und 6 Teilen Methylalkohol gelöst, und in einer andern Portion des gleichen Lösungsmittelgemisches gelöstes Calciumnitrat hinzugefügt, so verschwinden die „Wasser"-Banden fast vollständig, während die Intensität der „Alkohol"-Banden praktisch dieselbe bleibt. Dies beweist eine selektive Oxydation des Uranohydrats in der Lösung; das Alkoholat wird nicht oxydiert.

Wird Natriumperchlorat an Stelle von Calciumnitrat als Oxydationsmittel verwendet, so wird das hydratisierte Uranosalz rascher oxydiert als das Alkoholat, und auch dies beweist selektive Oxydation.

Wird Kaliumchlorat zur Oxydation benutzt, so ist die selektive Oxydation sehr ausgesprochen: das hydratisierte Salz wird rasch oxydiert, wie dies durch das Verschwinden der Uranochlorid-„Wasser"-Banden bewiesen wird, während das Uranochlorid-„Alkoholat" bedeutend widerstandsfähiger gegenüber der Wirkung dieses Oxydationsmittels ist.

In den erwähnten Fällen könnte man erwarten, dass in dem Masse, wie das Hydrat verbraucht wird, allmählich immer mehr Alkoholat in Hydrat übergeht. Diese Umwandlung geht, falls sie überhaupt stattfindet, nur langsam vor sich, so dass die Banden des Uranosalzalkoholats eine gewisse Zeitlang bestehen bleiben.

III. Einfluss erhöhter Temperaturen auf die Absorptionsspektra von Lösungen.

Bei der Untersuchung des Einflusses erhöhter Temperaturen auf die Absorptionsspektra von Lösungen waren vor allem zwei Probleme wichtig. Erstens war der Einfluss auf Lösungen in einem reinen, homogenen Lösungsmittel zu untersuchen, und zweitens war festzustellen, welchen Einfluss erhöhte Temperaturen auf die Absorptionsspektra von Lösungen gewisser Stoffe in gewissen Lösungsmittelgemischen ausüben, die gleichzeitig die Banden jedes der beiden Lösungsmittel aufweisen. Auf diese Weise konnte die relative Stabilität der beiden Solvate bei Temperaturerhöhung festgestellt werden. Für den vorliegenden Zweck wurde eine verschlossene Stahlzelle[1]) konstruiert, die im Innern mit Gold ausgelegt und an den beiden Enden durch

[1]) Vgl. Publication Nr. 160 der Carnegie Institution of Washington, S. 28.

Fenster aus Quarz oder Uviolglas verschlossen war. In dieser Zelle konnten alkoholische Lösungen ohne jeden merklichen Verlust bis zu 200° erhitzt, und es konnten ihre Spektra bei ganz allmählicher Temperatursteigerung bestimmt werden.

Der Einfluss einer Temperaturerhöhung auf Lösungen anorganischer Salze in reinen Lösungsmitteln besteht in einer Vertiefung der Farbe. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Banden bei Temperatursteigerung breiter werden. Gleichzeitig werden die Banden verwaschener, und ihre Ränder werden verschwommener. Liegt ein Gemisch mehrerer Salze in demselben Lösungsmittel vor, so werden die Banden bei Temperaturerhöhung bedeutend schwächer.

Es wurde festgestellt, dass das Absorptionsvermögen von Lösungen für kurze Wellenlängen bei Temperaturerhöhung im allgemeinen bedeutend stärker wird.

Die erwähnten Einflüsse der Temperatur auf die Absorptionsspektra von Lösungen stimmen alle überein mit der im Jahre 1900 in diesem Laboratorium ausgesprochenen Solvattheorie von Lösungen, und das Breiterwerden von Absorptionsbanden infolge Temperatursteigerung ist vorausgesagt worden, bevor überhaupt ein Absorptionsspektrum bei erhöhter Temperatur photographiert worden war.

Eins der interessantesten Ergebnisse dieses Teils der Arbeit über die Absorptionsspektren von Lösungen bei höhern Temperaturen wurde mit Gemischen aus zwei Lösungsmitteln erhalten, die beide Arten Lösungsmittelbanden zeigen. Löst man z. B. Neodymchlorid in 8 % Wasser und 92 % Methylalkohol, so treten die „Wasser"- und die „Alkohol"banden mit ungefähr gleicher Intensität auf. Die „Wasser"- und die „Alkohol"banden von Uranochlorid oder Uranobromid besitzen ungefähr gleiche Intensität, wenn das Lösungsmittelgemisch zwei Teile Wasser und drei Teile Methylalkohol enthält. Bei Salzen des Neodyms und des Urans sind im allgemeinen die „Wasser"banden beständiger als die „Alkohol"banden. Wir haben jedoch gesehen, dass diese Beständigkeit gegenüber der Wirkung gewisser Oxydationsmittel und gegenüber einer Temperaturerhöhung nicht zutrifft.

Die „Alkoholate" sind bei erhöhter Temperatur bedeutend beständiger als die „Hydrate". Dies gilt besonders ausgesprochen für die „Wasser"- und die „Alkohol"banden von Uranochlorid und Uranobromid. Besitzen die beiden Bandenserien bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Intensität, so sind bei 80° die „Wasser"banden praktisch verschwunden.

Die Arbeit über die Absorptionsspektra von Lösungen, die seit

fast sieben Jahren in diesem Laboratorium ausgeführt wird, ist nunmehr auf 6—7000 Lösungen ausgedehnt worden, so dass alle daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen auf einer sehr grossen Zahl experimenteller Daten basieren.

Der Abschnitt der Untersuchung der Absorptionsspektra von Lösungen, der in unserm Laboratorium jetzt in Arbeit ist, behandelt die folgenden Probleme:

Besitzen Ionen dasselbe Lichtabsorptionsvermögen wie Moleküle? Welchen Einfluss üben erhöhte Temperaturen auf die Absorptionsspektra wässeriger Lösungen aus?

Wir untersuchen jetzt die Intensität von Absorptionsbanden mit Hilfe eines Radiomikrometers und eines Thermoelements.

Die Untersuchung des ersten Problems ist praktisch beendet und hat das allgemeine Ergebnis gehabt, dass das Absorptionsvermögen der Ionen von dem der Moleküle etwas verschieden ist. Dies wird in einer spätern Veröffentlichung ausführlicher besprochen werden.

Die Ergebnisse der ersten sechs Jahre Arbeit über die Absorptionsspektra von Lösungen sind, durch eine grosse Anzahl Abbildungen illustriert, von der Carnegie Institution of Washington ausführlich veröffentlicht worden, die auch diese Arbeiten durch zahlreiche Zuwendungen unterstützt hat.

Einzelheiten der Arbeit vergleiche man in „Publications of the Carnegie Institution of Washington“ Nr. 60, 110, 130 und 160.

Baltimore, Johns Hopkins University, Dezember 1911.

Zusatzbemerkung[1]).

Von

William C. Bray.

(Eingegangen am 5. 6. 12.)

Durch die Freundlichkeit des Herausgebers habe ich erfahren, dass Herrn Sackur die Abhandlung von Goodwin und Kalmus bekannt ist, und dass er seine Gründe für die Verwerfung ihrer Schlüsse in einer Anmerkung zu einem Aufsatz in der Zeitschrift für Elektrochemie[2]) angegeben hat. Nachdem ich diese Anmerkung gelesen hatte, schien mir aber die Publikation meiner Notiz erst recht notwendig, und ich hoffe, dass mein bedauerliches Übersehen von Sackurs ältern Artikeln einer sorgfältigen Behandlung der diskutierten Frage nicht hinderlich sein wird.

Die thermodynamischen Schlüsse von Stortenbeker, Lewis und Goodwin und Kalmus beruhen auf der Betrachtung des Gleichgewichts im reinen Lösungsmittel, $AB \rightleftarrows A + B$ oder $AB \rightleftarrows A^- + B^+$, und der Untersuchung des durch Zusatz von A, bzw. A^- bewirkten Effekts. Es werden Gleichgewichtsbeziehungen für endlichen Zusatz von A bzw. A^- aufgestellt, und die Natur des Effekts wird nach der gebräuchlichen Methode durch Untersuchung des Grenzfalls festgestellt, dass die zugefügte Menge von A, bzw. A^- unendlich klein gegen die schon vorhandene ist.

Im ersten Falle ergibt sich der Schluss, dass:

$$\frac{dt}{dA} = 0, \tag{3}$$

wo t der Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels ist; das entspricht dem wohlbekannten flachen Maximum der Schmelzkurve eines im flüssigen Zustande dissociablen Stoffs.

Dieselbe Gleichung wird im zweiten Falle erhalten:

$$\frac{dt}{dA^-} = 0, \tag{4}$$

da aber immer eine äquivalente Menge des positiven Ions D^+ zugegen sein muss, so ist die durch die Ionen bewirkte molare Gefrierdepression

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 282 (1912).

[2]) Z. f. Elektroch. **16**, 649 (1910), sowie auch Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 449 (1910).

diejenige, welche einfachen Molekeln entspricht. Für den ersten kleinen Zusatz des Salzes AD kann man deshalb nicht entscheiden, ob das Salz in $A^- + D^+$ dissociiert ist oder nicht.

Eine solche Betrachtung kann nicht dadurch widerlegt werden, dass man, wie es Sackur[1]) getan hat, lediglich die Annahme, dass die zugesetzte Menge von A oder A^- unendlich klein sei, als irrtümlich hinstellt. Es muss notwendig ein allmählicher Übergang zu diesem Grenzfalle stattfinden, und die zu beantwortende Frage ist die, ein wie grosser Zusatz von A oder A^- gemacht werden kann, bevor eine Abweichung von der Formel (3) oder (4) experimentell nachweisbar ist. Aus der Tatsache, dass die durch ein Salz AD bewirkte molare Erniedrigung bis zu normaler Konzentration hinauf praktisch konstant bleibt, hat Sackur geschlossen, dass das zugesetzte Salz AD nicht erheblich ionisiert sein kann, während ich die entgegengesetzte Ansicht angenommen habe.

In Anbetracht der genauen Ähnlichkeit der Ableitungen der beiden Formeln (3) und (4) scheint dieser Schluss Sackurs gleichbedeutend mit Leugnung der Möglichkeit zu sein, dass eine Verbindung AB eine so flache Schmelzkurve haben könne, dass der Zusatz von einigen Molarprozent der einen Komponente A den Schmelzpunkt nur sehr wenig erniedrigt. Solche Fälle sind aber wohlbekannt. In einer Notiz von Kremann[2]) wird festgestellt (S. 1263), dass der Schmelzpunkt der Verbindung Phenol-Anilin durch 15 Molar-% Anilin nur um 0·2° erniedrigt wird. Das Diagramm auf derselben Seite zeigt einen schlagenden Vergleich der durch Anilin bewirkten Depression mit der durch einen indifferenten Stoff wie Xylol hervorgerufenen. Kremann schliesst, dass die Verbindung Phenol-Anilin im flüssigen Zustande zu ungefähr 20 % dissociiert ist, und zeigt (S. 1221) in einer interessanten Tafel, wie viel geringer die durch eine zugesetzte Komponente bewirkte gemessene Depression sein würde, wenn das Lösungsmittel im flüssigen Zustande höher dissociiert wäre. Aus diesen Gründen scheint die Abweisung der Möglichkeit, dass das zugesetzte Salz AD weitgehend in A^- und D^+ gespalten sein kann, nicht gerechtfertigt. Wenn es aber stark ionisiert ist, so muss aus der Konstanz der durch AD bewirkten Molardepression der Schluss gezogen werden, dass das Lösungsmittel AB ebenfalls weitgehend in A^- und B^+ gespalten ist.

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass ein grosser Teil von dem, was ich hier hinzugefügt habe, in meiner ersten Notiz als zugegeben

[1]) Z. f. Elektroch. **16**, 650 (1910), letzter Absatz der Anmerkung.

[2]) Wiener Monatshefte **25**, 1215 (1904).

angenommen worden war, dass der Hauptzweck dieser Notiz der war, die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeit einer Entscheidung zwischen hoher und niedriger Ionisation eines zugesetzten Salzes mit gemeinsamem Ion für den Fall zweier ein-zweiwertiger Salze mit gemeinsamem zweiwertigem Ion zu lenken, und dass die Wahrscheinlichkeit hier auf hohe Ionisation des gelösten Stoffs hindeutet.

Antwort.

Von

O. Sackur.

(Eingegangen am 5. 6. 12.)

Durch die Liebenswürdigkeit des Herausgebers wurde mir Einsicht in Herrn Brays Manuskript gewährt. Dasselbe vermag jedoch nicht, mich zu einer Änderung meiner Anschauungen zu veranlassen.

Zur Kenntnis der Beziehung zwischen dem Atomgewicht und dem Spektrum der Alkalimetalle.

Von

Otto Büry.

(Eingegangen am 29. 5. 12.)

Die Herren Kayser und Runge[1]) und Herr Rydberg haben fast gleichzeitig und unabhängig voneinander gefunden, dass die mittlern Schwingungsdifferenzen — der Unterschied zwischen den auf sechs Stellen berechneten reziproken Wellenlängen — der Doppellinien der beiden Nebenserien und des ersten Paares der Hauptserie von der Ordnungszahl 3 der Alkalimetalle, in einer einfachen Beziehung zu dem Atomgewicht dieser Elemente zu stehen scheinen, in der Art, dass die Quadratwurzeln aus diesen Schwingungsdifferenzen den Atomgewichten dieser Elemente annähernd proportional sind. Die mechanische Grundlage dieses Zusammenhangs ist zurzeit noch unaufgeklärt. So fanden die Herren Kayser und Runge als Mittel der Schwingungsdifferenz für *Na*, *K*, *Rb* und *Cs* die Zahlen:

172, 568, 2344, 5450,

die Quadratwurzeln aus denselben sind:

13·5, 23·8, 48·4, 72·8,

multipliziert man mit 1·706, so erhält man:

23·0, 40·6, 82·6, 126·0,

während die Atomgewichte sind:

22·995, 39·09, 85·2, 132·7.

Man sieht, dass die Abweichungen von der ausgesprochenen Gesetzmässigkeit um so grösser werden, je höher das Atomgewicht des Elements ist. So beträgt die Abweichung bei *Rb* drei und bei *Cs* beinahe sieben Einheiten, während *K* einundeinhalb Einheiten zu gross ist.

Es scheint mir nun, dass man einen höhern Grad von Annäherung an dieses Gesetz erhalten kann, wenn man dasselbe etwas erweitert, in der Art, dass man nicht nur die mittlern Schwingungsdifferenzen, bzw.

[1]) Über die Spektren der Elemente von H. Kayser und C. Runge. Dritter Abschnitt. Aus dem Anhange zu den Abhandlungen der Kgl. Preuss. Akademie d. Wissensch. zu Berlin vom Jahre 1890, S. 57.

die Schwingungsdifferenz des ersten Paares der Hauptserie von der Ordnungszahl 3, in die Rechnung einbezieht, sondern die Summe der Schwingungsdifferenzen der sämtlichen Paare der Hauptserie und aus dieser Summe die Quadratwurzel zieht. Um diese Summe zu finden, lege ich folgendes Bildungsgesetz der Reihe zugrunde. Die Herren Kayser und Runge haben gezeigt, dass die Schwingungsdifferenzen der aufeinander folgenden Paare der Hauptserie annähernd umgekehrt proportional sind der vierten Potenz der Ordnungszahl. Bezeichnet man mit Δ_3 die Differenz der Schwingungen für das Paar von der Ordnungszahl 3, dann ist die Schwingungsdifferenz für das Paar von der

Ordnungszahl 4 also: $\Delta_4 = \Delta_3 \frac{3^4}{4^4}$,

für die Ordnungszahl 5: $\Delta_5 = \Delta_3 \frac{3^4}{5^4}$,

für die Ordnungszahl 6: $\Delta_6 = \Delta_3 \frac{3^4}{6^4}$

usw. Mithin ist die Reihe der Schwingungsdifferenzen für die aufeinander folgenden Paare der Hauptserie und ihre Summe:

$$\sum_3^\infty \Delta = 3^4 . \Delta_3 \left[\frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \frac{1}{5^4} + \cdots \frac{1}{n^4}\right], \qquad (I)$$

die algebraische Analysis lehrt, dass die Summe der Reihe:

$$1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \frac{1}{5^4} + \cdots \frac{1}{n^4}$$

für unendlich wachsendes n gleich $\frac{\pi^4}{90}$ ist. Also hat man:

$$\frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \frac{1}{5^4} + \frac{1}{6^4} \text{ usw.} = \frac{\pi^4}{90} - \left[1 + \frac{1}{2^4}\right].$$

Substituiert man diesen Wert in Gleichung (1), so erhält man:

$$\sum_3^\infty \Delta = 3^4 . \Delta_3 \left[\frac{\pi^4}{90} - \frac{17}{16}\right],$$

oder ausgerechnet:

$$\sum_3^\infty \Delta = 1{\cdot}6057 . \Delta_3 .$$

Setzen wir in diesen Ausdruck für Δ_3 der Reihe nach die Schwingungsdifferenzen von der Ordnungszahl 3 der Hauptserie von *Na*, *K* und *Rb*, nämlich: 172, 568, 2344,

so erhalten wir für die Summe der Schwingungsdifferenzen sämtlicher Paare der Hauptserien:

276·18, 911·8, 3763·8,

die Quadratwurzeln hieraus sind:

16·619, 30·15, 61·35,

dividiert man durch 0·7226, so erhält man:

23·0, 41·7, 85·0

als Atomgewicht.

Während *Rb* recht gut stimmt und durch eine verschwindend kleine Inanspruchnahme der Fehlergrenze für die Wellenlängen vollständig stimmend gemacht werden kann, findet man für Kalium, ähnlich wie bei der andern Rechnungsweise einen etwas zu grossen Wert; indes ist wohl zu berücksichtigen, dass die Herren Kayser und Runge die Fehlergrenze der roten Kaliumlinien zu 5 Angströmschen Einheiten bemessen. Nimmt man für jede der beiden Linien nur 2·5 Angströmsche Einheiten zugunsten einer Verengung des Paares an, so kommt man auf die Schwingungsdifferenz 496·6 für die roten Kaliumlinien von der Ordnungszahl 3, welche Zahl das richtige Atomgewicht geben würde. Ich halte mich nicht für befugt, zu beurteilen, ob die Fehlergrenze soviel in Anspruch genommen werden darf.

Die ultraroten Cäsiumlinien der Hauptserie von der Ordnungszahl 3 sind bis jetzt noch nicht beobachtet, bzw. deren Wellenlängen gemessen worden, man kennt also auch nicht ihre Schwingungsdifferenz. Ich habe sie deshalb aus der Formel:

$$\frac{\sqrt{1{\cdot}6057 \,.\, \Delta_3}}{0{\cdot}7226} = 132{\cdot}7\,,$$

oder:

$$\Delta_3 = \frac{132{\cdot}7^2 \,.\, 0{\cdot}7226^2}{1{\cdot}6057}$$

rückwärts berechnet und gleich 5723 gefunden. Die Zukunft wird, wenn es gelungen ist, die Wellenlängen der beiden Cäsiumlinien zu messen, entscheiden, ob diese Zahl die richtige ist. Die Herren Kayser und Runge geben für dieselbe etwa 5450.

Nimmt man an, dass die Linien des Lithiums ebenfalls doppelt seien, so kann man nach obiger Formel selbstverständlich auch die Schwingungszahl des ersten Paares der Hauptserie von der Ordnungszahl 3 berechnen, indem man das Atomgewicht des Lithiums, 7·01, in dieselbe einsetzt:

$$\Delta_3 = \frac{7{\cdot}01^2 \,.\, 0{\cdot}7226^2}{1{\cdot}6057}\,.$$

Diese Formel gibt für Δ_3 des Lithiums die Zahl 16, und für die Summe sämtlicher Paare der Hauptserie findet man 25·7.

Die Atomgewichte sind ausgedrückt in Einheiten des Wasserstoffs. In dem Proportionalitätsdivisor 0·7226, durch den diese Atomgewichte in Einheiten des Wasserstoffs ausgedrückt werden, müssen deshalb

spektrale Eigenschaften des Wasserstoffs unentwickelt stecken. Um ihn zu entwickeln, kann man sich vielleicht von folgenden Überlegungen leiten lassen. Das Wasserstoffgas ist ebenso wie die Alkalimetalle ein einwertiges Element. Man kann also gleichen atomistischen Bau vermuten. Es wird ein Spektrum zeigen, das ebenfalls freilich aus sehr engen Paaren von Doppellinien besteht. Man kann versucht sein, auf diese dieselbe Gesetzmässigkeit zu übertragen wie auf die Alkalimetalle. Gesetzt Δ_3 stelle die Schwingungsdifferenz für das Paar von der Ordnungszahl 3 der Hauptserie des Wasserstoffs dar, so ist:

$$\sum_3^\infty \Delta = 1{\cdot}6057 \,.\, \Delta_3$$

die Summe der Schwingungsdifferenzen aller Paare der Hauptserie des Wasserstoffs. Da Wasserstoff das Atomgewicht 1 hat, so wird man haben:

$$\frac{\sqrt{1{\cdot}6057 \,.\, \Delta_3}}{0{\cdot}7226} = 1.$$

Daraus berechnet sich die Schwingungsdifferenz $\Delta_3 = 0{\cdot}325$, was 0·007 Angströmschen Einheiten entspricht. Das erste Paar der Hauptserie des Wasserstoffs, und man nimmt an, dass es die Wellenlänge 468·8 $\mu\mu$ habe, würde mithin einen Abstand der beiden Komponenten von 0·007 A.-E. zeigen.

Herr A. A. Michelson fand nach seiner Interferenzmethode die Linie H_α der Balmerschen Nebenserie doppelt, bei einem Abstand der beiden Komponenten von 0·14 A.-E. Nach Analogie der Alkalimetallspektren sollte man jedoch erwarten, dass der Abstand der Komponenten von H_α nur etwa 0·014 A.-E. betrüge, da die Schwingungsdifferenzen des ersten Paares der Hauptserie und der Paare der Nebenserien annähernd gleich sind, und dem Wert von 0·325, für die Wellenlänge 656·3 $\mu\mu$ etwa 0·014 A.-E. entsprechen. Die Rowlandschen Gitter zeigen in der zweiten und dritten Ordnung zwei Linien unter günstigen Umständen noch getrennt, wenn dieselben etwa 0·05 A.-E. entfernt sind. Es ist somit zurzeit wenig Aussicht vorhanden, dass die Folgerungen aus obiger Annahme experimentell geprüft werden könnten.

Hanau a. M., 13. Mai 1912.

Untersuchungen über die an passivierbaren Elektroden auftretenden periodischen Erscheinungen.

Von

Alfred Adler.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 3. 12.)

1. Einleitung.

Bekanntlich treten einige Metalle, wie Eisen, Chrom, Nickel usw. in zwei verschiedenen Zuständen auf; in gewissen Fällen erscheinen sie als leicht oxydierbare Metalle, die sich in Säuren unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auflösen. Unter andern Umständen verhalten sie sich dagegen wie Edelmetalle und werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Man bezeichnet diese beiden Zustände als aktiven, bzw. passiven Zustand.

Von verschiedenen Forschern ist beobachtet worden, dass Eisen und Chrom unter besondern Umständen ein regelmässiges Alternieren der Passivität und Aktivität zeigen. Die erste hierher gehörige Entdeckung verdanken wir Fechner[1]), der fand, dass Eisen, welches in Silbernitratlösung passiv gemacht war, in Salpetersäure von bestimmter Konzentration aktiv wurde, um bald darauf wieder in den passiven Zustand überzugehen. Die Erscheinung blieb hierbei gewöhnlich nicht stehen, vielmehr wechselte das Auflösen des Eisens und Wiederblankwerden nebst Auflösen des gefällten Silbers vier- bis sechsmal schnell aufeinander, wobei jedesmal die Ablenkung der Magnetnadel eines eingeschalteten Galvanometers auf das Entgegengesetzte übersprang, bis das Eisenstäbchen zuletzt jedesmal unwirksam liegen blieb.

In einer spätern Arbeit von Herschel[2]) finden sich ähnliche Beobachtungen mit Salpetersäure ohne Silber. Auch er beobachtete das Intermittieren, wenn die Konzentration der Säure zwischen der lag, bei welcher das Eisen sofort inaktiv wurde, und derjenigen, bei der es auch unter dauernder Einwirkung nie den passiven Zustand annahm.

[1]) Schweiggers Journ. f. Phys. u. Chem. **53**, 141 (1828).

[2]) Ann. Chim. Phys. **54**, 87 (1833).

Die ausführlichste Arbeit über diesen Gegenstand verdanken wir Schönbein[1]). Er fand unter anderm, dass, wenn man mehrere untereinander nicht verbundene Drähte in dieselbe Säure tauchte, die Pulsationen nie ganz gleichzeitig auftraten; brachte man aber die Drähte entweder innerhalb oder ausserhalb der Säure in leitende Verbindung, so fanden die Pulsationen haarscharf gleichzeitig statt, und trat dauernde Indifferenz an einem Draht auf, so erfolgte die nämliche in demselben Augenblick an allen übrigen Drähten, wie gross auch deren Zahl war. Bei Erhöhung der Temperatur folgten die Pulsationen immer schneller aufeinander, bis bei einer bestimmten Temperatur die rasche Wirkung, die stets eine stetige ist, sich einstellt. Das Pulsieren wurde auch durch Verdünnen mit Wasser aufgehoben.

Ähnliche Erscheinungen erzielte Schönbein[2]) auf anderm Wege. Er schloss eine starke Zelle durch eine Kathode von Platin und eine Anode aus Eisen in verdünnter Schwefelsäure; hierdurch wurde das Eisen bald passiv, und die Wasserstoffentwicklung am Platin hörte auf. Wurde nun zwischen die beiden Elektroden eine Nebenleitung gelegt, durch die ein Teil des Stromes abgezweigt wurde, so hingen die nun auftretenden Erscheinungen von dem Widerstande dieses Brückendrahtes ab. War er sehr klein, so ging fast kein Strom durch die Zersetzungszelle, und es wurde kein Wasserstoff entwickelt. War er etwas grösser, so verstärkte sich der Strom in der Zelle, und es trat eine Wasserstoffentwicklung am Platin unter Lösung des Eisens zu Ferrosalz auf. Wurde der Widerstand des Nebenschlusses noch grösser, so verstärkte sich der Strom in der Zersetzungszelle weiter, und bald wurde ein Punkt erreicht, bei dem das Eisen passiv wurde, und die Wasserstoffentwicklung wieder aufhörte. Ehe aber dieser Zustand erreicht wurde, erschien ein Zwischenstadium, in welchem der Strom in der Zelle und die Wasserstoffentwicklung intermittierte.

Auch mit andern Metallen hat Schönbein Versuche angestellt, aber nur bei Kupfer schwache Pulsationen erhalten.

Um die Erscheinung zu erklären, weist Schönbein darauf hin, dass, wenn der Eisendraht durch einen nur eben ausreichenden Strom passiv gemacht worden ist, und kein Strom weiter hindurchgeht, die lösende Wirkung der verdünnten Säure auf den passivierenden Überzug sich geltend macht. Ist der Überzug verschwunden, so kann der Strom wieder hindurchgehen, passiviert das Eisen, und die Erscheinungen wiederholen sich in derselben Reihe.

[1]) Pogg. Ann. **39**, 342 (1836).
[2]) Pogg. Ann. **43**, 103 (1838).

Ähnliche Erscheinungen wie Schönbein hat Joule[1]) beschrieben, mit gewissen Proben von Eisen gelang es ihm nicht, Pulsationen zu erzielen, während eine bestimmte Sorte sehr leicht Intermittenzen ergab. Diese Beobachtung scheint darauf hinzudeuten, dass eine Verunreinigung die Ursache der Erscheinung ist.

Die Erklärung, welche Joule gibt, ist im wesentlichen die gleiche, wie die von Schönbein; er geht aber insofern weiter, als das Eintreten der Passivität bei starken Strömen durch die Verarmung der dem Eisen zunächst befindlichen Schicht am Ion SO_4 erklärt wird, wodurch der Sauerstoff des Wassers zur Entwicklung gebracht und auch die Passivierung des Eisens bewirkt wird.

Gegen diese Erklärung hat W. Ostwald[2]) geltend gemacht, dass sie die Hauptsache, das Pulsieren, nicht genügend erklärt. „Nehmen wir an, das Eisen sei als Anode passiv geworden und unterliege nun der Wirkung der verdünnten Säure. Dann wird der Strom nicht plötzlich eintreten können, sondern er wird allmählich stärker werden müssen, in dem Masse, wie der Überzug dünner wird. Dann aber muss auch die passivierende Wirkung des Stromes zunehmen, und das Ende wird sein, dass beide Wirkungen, die lösende der verdünnten Säure und die den Überzug regenerierende des Stromes, sich gegenseitig die Wage halten, und an Stelle des Pulsierens ist hiernach die Einstellung auf eine mittlere Stromstärke zu erwarten. Könnte ein Umstand nachgewiesen werden, durch den der passivierende Überzug plötzlich verschwindet, oder durch den die Passivität plötzlich auf einen hohen Wert springt, so wäre damit eine Erklärung der Erscheinung gegeben."

Nunmehr tritt auf diesem Gebiete eine sehr lange Pause ein. Erst Ostwald[2]) wurde durch Zufall wieder hierauf geführt, als er Hittorfs Versuche über die Passivität des Chroms wiederholte. Nachdem er sich mit den von Hittorf entdeckten Tatsachen bekannt gemacht hatte, traten bei weitern Versuchen „störende Unregelmässigkeiten auf, die bald einen ausgeprägt periodischen Charakter annahmen. Die Gasentwicklung ging nach erreichtem Maximum auf einen kleinen Wert herunter, dann begann wieder eine schnelle Entwicklung, und so konnten bei unverändertem Apparat mehrere Maxima beobachtet werden, deren Abstände auffallend regelmässig schienen".

Ostwald hat die Schwingungen des Chroms hinsichtlich ihrer Form und Dauer durch eine sehr grosse Zahl von Versuchen mittels sinnreich erdachter Registrierapparate eingehend untersucht. Aus den

[1]) Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 204 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 210 (1900).

Versuchen ergab sich, dass die Ursache der Perioden im Metall, nicht in der Säure liegt.

Auffallenderweise traten die Perioden nur an den ersten Chromschmelzen auf. Bei einer spätern Schmelze erschienen sie nur nach Zusatz von Katalysatoren, von denen Dextrin besonders wirksam war, bei allen andern Schmelzen waren Pulsationen überhaupt nicht zu beobachten. Versuche, durch Zusätze zu den Schmelzen jedes Chrom zum Schwingen zu bringen, scheiterten. Wir sind daher über die wirksamen Bestandteile noch völlig im unklaren. Unter diesen Umständen verzichtet Ostwald auf eine Erklärung.

Zu erwähnen ist noch eine Arbeit von Fredenhagen[1]) über die periodischen Erscheinungen an Eisenelektroden. Er fasst sie als Reaktionsgeschwindigkeitsphänomene auf, ohne eine genügende Erklärung[2]) dafür zu geben, weswegen das Eisen sich einmal schneller und im nächsten Augenblicke langsam löst.

Wie Ostwald mit Recht betont, muss der Vorgang, damit das Pulsieren eintreten kann, an irgend einer Stelle unstetig werden, so dass er den wirksamen Ursachen nicht annähernd proportional bleibt. Nun hat Herr E. Grave[3]) es wahrscheinlich gemacht, dass der passive Zustand der Metalle der normale ist, und nur bei Anwesenheit von Wasserstoffionen Aktivität eintritt. Es liegt daher nahe, anzunehmen, dass das Wasserstoffion als Katalysator die Auflösung beschleunigt. Da bei allen katalytischen Vorgängen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht der Menge des Katalysators proportional ist, so wäre damit auch für diesen Vorgang die von Ostwald aufgestellte Bedingung erfüllt.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Schmidt habe ich, von diesem Gesichtspunkt ausgehend, die Erscheinung näher untersucht.

II. Vorversuche am Eisen.

Versuchsanordnung.

Wie in der Einleitung erwähnt, haben wir zwei Methoden, um Schwingungen am Eisen zu erzielen, nämlich: 1. Übergiessen mit Salpetersäure von bestimmter Konzentration oder 2. durch anodische Polarisation mittels eines elektrischen Stroms. Da die zweite Methode sich leicht in der mannigfachsten Weise variieren lässt, so begann meine Untersuchung mit dieser. Die Versuchsanordnung, welche identisch ist

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 1 (1908).
[2]) Vgl. die Kritik der Arbeit von Grave, Jahrb. f. Elektronik 8, Heft 1.
[3]) Loc. cit. und Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 513 (1911).

mit der von Joule und Schönbein benutzten, ist ohne weiteres aus der Fig. 1 ersichtlich.

R ist ein Stöpselwiderstand, G ein Milliampèremeter mit passenden Shunts; an dem hindurchgehenden Strom und aus der am Platin auftretenden Wasserstoffentwicklung konnte man sofort ersehen, ob das Eisen passiv oder aktiv war. War der Widerstand R sehr gross, etwa $10\,\Omega$, so wurde das Eisen alsbald nach Einschalten des Stroms passiv, die Gasentwicklung hörte auf. Machte ich R dagegen sehr klein, etwa $0{\cdot}01\,\Omega$, so fand ein mittlerer Stromdurchgang statt. Wurde der Widerstand allmählich erhöht, so traten an einer Stelle die periodischen Erscheinungen in der von Joule beschriebenen Weise auf. Je nach der Art des Versuchs nahm nach einer gewissen Zeit das Eisen ein mittleres Potential an, oder es wurde wieder passiv, welcher Zustand jedoch jederzeit durch entsprechende Regulierung von R wieder aufgehoben werden konnte.

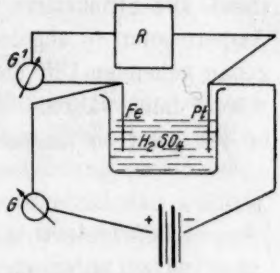


Fig. 1.

Die Versuche waren anfangs ausserordentlich unregelmässig; gewisse Eisensorten schienen nur einige wenige Schwingungen zu geben, grössere Bleche waren überhaupt nicht zu passivieren und gaben infolgedessen keine Schwingungen. Es stellte sich bald heraus, dass dieses daher rührte, dass die verschiedenen Teile des Eisens sich verschieden verhielten, so dass eventuell die eine Stelle aktiv war, während die benachbarte schon in den passiven Zustand übergegangen war. Tauchte nur die Spitze des Eisens in die Schwefelsäure ein, so war es leicht, Schwingungen zu erhalten; dass dieses nicht daher rührte, dass die Konzentration der Säure auf der Oberfläche eine andere war als in der Tiefe, oder dass die atmosphärische Luft hierbei eine Rolle spielte, konnte leicht bewiesen werden. Denn steckte man den Eisenstab in ein Glasrohr, so dass nur eine Spitze herausragte, oder umgab man denselben bis auf die Spitze mit Paraffin oder Siegellack, so erhielt man bei passender Wahl des Widerstands stets Schwingungen, ganz gleichgültig, ob das Eisen nur die Oberfläche der Schwefelsäure berührte oder tiefer eintauchte. Bei Eisenblechen konnte ich anfangs, wie erwähnt, überhaupt keine Schwingungen erzielen, sobald aber der grösste Teil mit Siegellack bedeckt war, so dass nur eine verhältnismässig kleine Stelle von der Säure angegriffen wurde, traten die Pulsationen wieder mit Regelmässigkeit auf.

Ein Beispiel wird genügen, um das Verhalten von gewöhnlichem

Eisen zu kennzeichnen. Entsprechend den vorhergehenden Auseinandersetzungen arbeitete ich stets mit einer Eisenspitze; der übrige Teil des Eisenstabs war mit Siegellack überzogen und infolgedessen geschützt. In der nachfolgenden Tabelle bedeutet R den eingeschalteten Widerstand. Die Stromstärke entspricht dem aktiven Zustand und wurde am Ampèremeter G abgelesen. Die Periodendauer wurde mit Hilfe einer genau gehenden Uhr festgestellt; das Eisen war stets längere Zeit passiv, wurde dann während ein bis zwei Sekunden aktiv, um darauf wieder in den passiven Zustand überzugehen.

Tabelle 1.

R	Periodendauer in Sekunden	Mittel	Stromstärke Amp.	Bemerkungen
Ω				
0·28	23, 52, 74, 67, 45, 38, 67, 108, 40, 30, 70, 173, 145	72	0·45	
0·42	20, 20, 35, 30, 17, 22, 12, 21, 24, 60, 60, 26	26	0·4	geht in den passiven Zustand über
	Zwei Stunden stehen gelassen.			
0·56	9, 10, 11, 11, 10, 9, 11, 11, 15, 14, 13, 16, 19, 22, 23	12	0·4	fortdauernd periodisch
0·7	12, 11, 16, 20, 16, 17, 15, 14, 14, 23, 19, 22, 30, 19, 29, 20, 16, 25,	20	0·5	dauernd periodisch

Temperatur = 15°. Spez. Gewicht der Schwefelsäure = 1·184. E. K. = 2 Volt.

Irgend eine Gesetzmässigkeit ist vorläufig nicht zu erkennen, wenngleich innerhalb der einzelnen Bereiche eine gewisse Regelmässigkeit der Perioden auftritt. Am Ende des zweiten Versuchs wurde das Eisen passiv, und waren Perioden durch Berühren mit einem andern Eisenstab unterhalb der Säure nicht zu erzielen. Nach zwei Stunden jedoch, während welcher Zeit Eisen und Säure sich selbst überlassen waren, begann dasselbe Stück in der nämlichen Säure wieder zu schwingen. Ähnliches konnte bei allen andern Versuchen beobachtet werden. War das Eisen passiv geworden, so konnte es jedoch sofort aktiviert, bzw. zum Schwingen gebracht werden durch Beladen mit Wasserstoff z. B., durch Berühren mit Zink oder durch kathodische Polarisation.

Untersuchung an verschiedenen Eisensorten.

Wie in der Einleitung erwähnt, verhalten sich nach Joule die verschiedenen Eisensorten, hinsichtlich ihrer Fähigkeit zu pulsieren, verschieden. Ich habe die Versuche mit allen mir zugänglichen Eisensorten, Schmiede-, Walz-, Fluss- oder Gusseisen und mit elektrolytisch gewonnenem, also absolut reinem Eisen wiederholt. Bei passender Wahl der Stromdichte traten stets Perioden auf. Hieraus geht mit Sicherheit

hervor, dass die Verunreinigungen des Eisens auf das Eintreten der Pulsation ohne Einfluss sind. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da, wie aus der Untersuchung von Grave[1]) hervorgeht, die Verunreinigungen für das Zustandekommen des passiven, bzw. aktiven Zustands ohne Belang sind.

Einfluss der Konzentration der Säure.

Nachdem so festgestellt ist, dass die Qualität des Eisens wegen des gleichmässigen Verhaltens aller Eisensorten ohne Einfluss ist, sollte untersucht werden, inwieweit die Acidität die Erscheinung modifiziert. Bei den untersuchten zehn verschiedenen Säurekonzentrationen konnte ein massgebender Einfluss nicht gefunden werden. Obwohl die Stromdichte naturgemäss durch die veränderte Leitfähigkeit des Elektrolyten Änderungen erfuhr, waren merkliche Modifikationen an den periodischen Erscheinungen nicht zu beobachten, weshalb ich darauf verzichte, die betreffenden Tabellen ausführlich mitzuteilen.

Einfluss der Temperatur.

Bereits Schönbein hat darauf hingewiesen, dass die Temperatur von entscheidendem Einflusse ist, so dass die anfangs beobachteten Unregelmässigkeiten vielleicht z. T. darauf zurückzuführen sind, dass sich die Säure durch auftretende Reaktionswärme erwärmt hat. Um diesen Einfluss näher kennen zu lernen, wurde eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Temperaturen angestellt, deren Resultate in Tabelle 2 zusammgestellt sind.

Tabelle 2.

Temperatur	Art der Perioden
40°	dauernd aktiv
35	wenige Perioden, dauernd aktiv
32	dasselbe
30	kurze unregelmässige Perioden
25	kurze Perioden.
15	regelmässige Perioden
5	lange Perioden
0	einige lange Perioden, dann mittleres Potential.

Aus der Tabelle geht hervor: Erhöhung der Temperatur vernichtet die Perioden. Bei ca. 15° sind unter den gewählten Versuchsbedingungen (Konzentration der Säure usw.) die Perioden am regelmässigsten. Bei noch tiefern Temperaturen zeigt das Eisen die Neigung, „einzuschlafen".

[1]) Loc. cit.

Beziehung zwischen Stromdichte und Periodendauer.

Es fragt sich weiter: Besteht eine Beziehung zwischen der Stromstärke, bzw. -dichte und der Periodendauer? Die Anordnung ist unverändert. Die Stromstärke bezieht sich auf den aktiven Zustand und nur auf den Strom, der durch die Zelle ging.

Tabelle 3.

R	Periodendauer in Sekunden	Mittel	Stromstärke Amp.
Ω	31, 49, 37, 43, 33, 44, 65, 67, 66, 62, 58,		
∞	62, 48, 68, 58, 62, 48, 62, 70, 40 66, 64, 70, 42	55	1·2
2000	36, 29, 50, 60, 62, 60, 43, 53, 56, 60, 48, 48	52	1·05
50	31, 34, 34, 35, 40, 43, 46, 45, 41, 45, 45, 40, 41, 42	40	0·9
5	36, 36, 39, 36, 39, 40, 40, 42, 43, 35, 31	38	0·85
1·1	22, 22, 28, 26, 27, 27, 28, 28, 29, 30, 29, 30, 29, 29	29	0·7
0·45	12, 14, 10, 10, 8, 8, 9, 12, 17, 20, 19, 21, 22, 16 . . .	14	0·4

Spez. Gewicht der Säure = 1·18. Temperatur = 18°. E. K. = 2 Volt.

Trägt man die Stromdichten als Abszissen, die zugehörigen Perioden als Ordinaten in ein Koordinatensystem, so ergibt sich eine Linie, die nur in zwei Punkten von der Geraden abweicht, so dass man füglich von einer strengen Proportionalität zwischen Stromdichte und Periodendauer sprechen kann. Hieraus geht hervor, dass der von der Stromdichte abhängige Ionentransport unzweifelhaft eine Rolle spielt. Würde man mit der Stromdichte immer weiter heruntergehen, so stellt sich das Eisen schliesslich auf ein mittleres

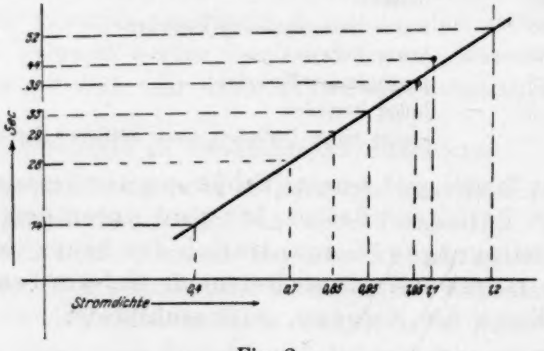


Fig. 2.

Potential ein. Die Versuche bestätigen somit die Hypothese von Joule, dass die Verringerung der dem Eisen anliegenden Schicht am Ion SO_4 von massgebendem Einfluss auf die Erscheinung ist.

Da die Stromdichte die Perioden beeinflusst, so war auch zu erwarten, dass Änderungen des innern Widerstands der Kette von Einfluss sein würden. Wegen der dauernden Polarisation war es nicht möglich, den innern Widerstand absolut zu messen, weshalb derselbe nur relativ in Rechnung gesetzt werden kann. Dieses geschah durch Messen der Entfernung der beiden Elektroden, da der innere Widerstand dieser Grösse proportional ist, wenigstens innerhalb der zur Messung erforderlichen Zeit. Auch hier wurde, wie nicht anders zu erwarten, eine ziemlich strenge Proportionalität gefunden. Je kleiner der innere Widerstand, um so kleiner war auch die Stromstärke, bei der die Perioden auftreten. Die entsprechende Tabelle enthält nichts Neues und ist deshalb fortgelassen.

Bei seinen Versuchen spricht Joule von einem weissen Häutchen, das jedesmal das Eisen überzieht, und das wohl eine Oxydhaut darstellt. Auch bei den vorliegenden Versuchen wurde diese Oxydhaut vielfach — keineswegs immer — beobachtet. Dass die Oxydhaut in der Tat nur eine sekundäre Erscheinung ist, die für das Zustandekommen der Polarisationen gar nicht erforderlich ist, erhellt daraus, dass, wenn man das Eisen im passiven Zustande mit einem Stück scharfen Glases kratzt, der passive Zustand nicht aufgehoben wurde. Auch wurde die Erscheinung nicht verändert, wenn man Luft- oder Wasserstoffblasen der Anode zuführte. Dagegen hatte eine Beladung mit *H*-Ionen einen ausserordentlichen Einfluss. Wurde nämlich passives Eisen kathodisch polarisiert, und dann der Strom wieder umgekehrt, so zeigte das Eisen wieder regelmässige Perioden. Da bei der Beladung des Eisens mit Wasserstoff dieser als Ion in das Eisen dringt, so beweist diese Tatsache, dass Perioden nur auftreten, wenn das Eisen Wasserstoffionen enthält. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da bei den Perioden der passive Zustand mit dem aktiven abwechselt, und nach Grave der letztere stets an das Vorhandensein von *H*-Ionen gebunden ist.

Einfluss der Kathode.

Nachdem so ein Überblick über das Verhalten der Säure und Anode gewonnen war, blieb noch festzustellen, ob die Natur der Kathode von Einfluss ist, oder ob der von der Kathode herüberdiffundierende Wasserstoff mitwirkt. Ein Ersetzen des Platins durch platiniertes Platin, Pal-

ladium oder Graphit war ohne Einfluss auf das Zustandekommen der Perioden. Auch machte es nichts aus, wenn anstatt eines Gefässes deren zwei benutzt wurden, die durch eine Röhre verbunden waren, es sei denn, dass infolge des bedeutend vergrösserten innern Widerstands die Galvanometerausschläge weniger gross waren. Um aber die kathodische Polarisation gänzlich auszuschalten, wurde die Kette $Fe\text{-}H_2SO_4 \mid Cu\text{-}CuSO_4$ mit porösem Tonzylinder gewählt. An der Erscheinung wurde dadurch nichts geändert.

Fassen wir die Ergebnisse dieser Vorversuche zusammen, so ergibt sich, dass von allen mitwirkenden Faktoren nur die Stromdichte, bzw. der innere Widerstand und die Temperatur von massgebendem Einfluss sind. Der innere Widerstand ist leicht konstant zu halten dadurch, dass man dafür sorgt, dass die Konzentration der Säure sich nicht allzu sehr ändert und die Entfernung der Elektroden voneinander konstant hält. Um auch die Temperatur konstant zu halten, wurden die folgenden Versuche, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, sämtlich bei 0^0 vorgenommen.

III. Quantitative Versuche mit Eisen.

Beschreibung der Methode und Apparatur.

Aus den Vorversuchen hatte sich ergeben, dass man einigermassen regelmässige Perioden erhält, wenn das Eisen nur wenig in die Säure taucht. Ausserdem muss es, da es im Laufe der Zeit passiv wird oder ein mittleres Potential annimmt, von Zeit zu Zeit aktiviert, d. h. mit Wasserstoffionen beladen werden. Wie Herr Grave nachgewiesen hat, ist es gleichgültig, ob gerade die Stelle, welche mit der Säure in Berührung steht, behufs Aktivierung mit H-Ionen behandelt wird; es kann auch eine benachbarte sein, da der Wasserstoff leicht überall durch das ganze Eisen dringt und dadurch auch die Stellen, mit denen er zunächst nicht in Berührung gekommen zu sein scheint, aktiviert. Diese Gesichtspunkte wurden bei der Konstruktion der Zersetzungszelle beachtet.

Zwei Glaströge von beistehender Form wurden mit einem dünnen Eisenblech als Zwischenwand aneinander gekittet und beiderseits durch Glasplatten zu einem Doppeltroge vervollständigt. Das dazwischen befindliche Eisenblech war auf einer Seite derart mit Siegellack überzogen, dass nur eine etwa 2 qmm grosse Stelle frei blieb. Auf dieser Seite wurde die Schwefelsäure eingefüllt und das Eisen anodisch polarisiert. Auf der andern Seite befand sich verdünnte Kalilauge, die

Eisen nicht merklich angreift. Hier wurde dauernd Wasserstoff am Eisen entwickelt, der langsam durch das Blech auf die anodische Seite diffundiert. Die Schaltung wird durch Skizze 4 erläutert.

Fig. 3.

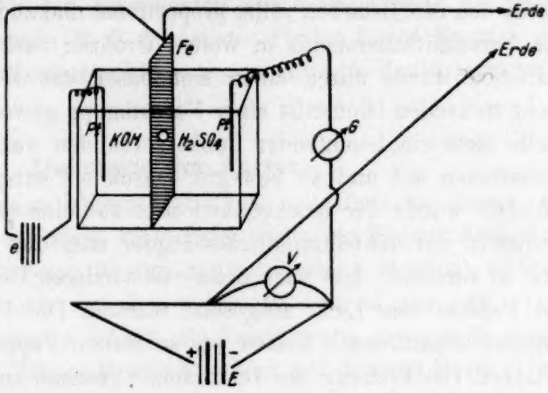


Fig. 4.

Der Hauptstrom der Batterie E wird von der Brücke B abgezweigt; die positive Leitung ist wie auch das Eisen der Zelle geerdet. Der Spannungszeiger V dient zum Messen der Stromschwankungen, die zugleich am Galvanometer G abgelesen werden können. e dient zur Wasserstoffbeladung. Einige Schwierigkeit bereitete die Beschaffung eines geeigneten Spannungsmessers, welcher gestattete, die Ausschläge, die ein Mass für die Pulsationen darstellen, zu photographieren.

Ein Hitzdrahtinstrument war wegen der zu erwartenden geringen Schwankungen, die zudem plötzlich auftreten, ungeeignet. Es wurde daher ein Voltmeter erprobt, das bereits früher bei einer Arbeit von Dietrichs[1]) über periodische Erscheinungen, die bei der Elektrolyse von Nickelsalzen auftreten, ausgezeichnete Dienste geleistet hat. Trotzdem dasselbe jedoch in der mannigfachsten Weise abgeändert wurde, war es für meine Zwecke nicht empfindlich genug. Da es ausserdem eine mangelhafte Dämpfung zeigte, so wurde es verworfen. Dagegen erwies sich für den vorliegenden Zweck als geradezu ideales Messinstrument ein Milliampèremeter, dem ein grosser Widerstand vorgeschaltet wurde, und das den Vorzug vollkommen aperiodischer Einstellung hatte. Das Instrument wurde aus dem Gehäuse genommen und so aufgestellt, dass der Zeigerarm horizontal stand. Zum Zwecke der photographischen Wiedergabe der Schwankungen wurde an Stelle des Zeigers auf dem Arm ein Stück steifes schwarzes Papier befestigt, das

[1]) Diss. Münster 1910.

einen horizontalen Schlitz hatte. Das Gewicht des Papierstückchens wurde durch Anlöten von etwas Lötzinn auf der gegenüberliegenden Seite des Spulenrads ausgeglichen. Die Ausschläge des Ampèremeters waren den Stromstärken völlig proportional und zudem durch Regulierung des Vorschaltwiderstands in weiten Grenzen variabel. Auf das Papierblättchen wurde durch einen Kondensor das scharfe Bild des senkrecht stehenden Glühstifts einer Nernstlampe geworfen, so dass an dieser Stelle stets ein leuchtender Punkt vorhanden war, der sich gemäss den Pulsationen auf und ab bewegte. Durch ein entsprechend ausgewähltes Objektiv wurde der leuchtende Punkt auf eine sich drehende Trommel projiziert, die lichtempfindliches Papier trug und zugleich beim Drehen sich so verschob, dass nach einer vollständigen Umdrehung neue Stellen des Papiers dem Licht ausgesetzt wurden. Die Trommel war in einem passend konstruierten Kasten aus schwarzer Pappe mit vertikaler Achse gelagert. Die Eichung des Instruments geschah zu Anfang und zu Ende eines jeden Versuchs dadurch, dass an Stelle der Zelle eine bekannte E. K. eingeschaltet wurde. Der Zeiger des Milliampèremeters wurde hierdurch abgelenkt, und entsprechend wurde auf dem photographischen Papier ein wagerechter Strich aufgezeichnet. Die Potentialmessungen wurden mit einem Präzisionsvoltmesser kontrolliert. Der Antrieb der Trommel mit dem photographischen Papier geschah durch einen Elektromotor mit dazwischen liegendem Vorgelege. Tourenzahl und Vorgelege bewirkten, dass die Trommel zu einer Umdrehung $3^1/_2$ Minuten gebrauchte. Da die die Aufwärtsbewegung der Trommel betätigende Spindel acht Gänge hatte, so dauerte jeder Versuch etwa eine halbe Stunde. Die in dieser Zeit eintretende Konzentrationsänderung in der Säure konnte vernachlässigt werden, da sich nur geringe Spuren Eisen auflösten. Zur Konstanthaltung der Temperatur wurde die Zelle in Eis gesetzt.

Um bei etwaigem unregelmässigen Gang des Motors die Dauer jeder Periode festzustellen, wurde eine Vorrichtung für Zeitmarkierung benutzt. Um das über der Stufenscheibe befindliche Rad schlang sich ein Papierstreifen, auf dem mittels eines Schreibstifts nach jeder Minute ein senkrechter Strich gezeichnet wurde. Der Schreibstift befand sich am Ende des Klöppels einer elektrischen Klingel, deren Unterbrecher entfernt war, so dass bei Kontakt immer nur ein Ausschlag des Klöppels erfolgte. Der von einem Akkumulator gelieferte Strom wurde durch eine Weckeruhr geschlossen, deren Sekundenzeiger ein Platindrähtchen trug, das bei jeder Umdrehung des Zeigers eine Quecksilberhaube berührte und so den Strom schloss. Diese Zeitmarken finden sich bei den Kurven-

bildern wieder, wo sie zusammen mit den Kurven photographisch reproduziert wurden. Da die ganze Vorrichtung ausführlich an der Hand von Figuren in der Dissertation von Dietrich[1]) beschrieben worden ist, so verweise ich wegen Einzelheiten auf diese Arbeit. Als photographisches Papier wurde N. P. G. negativ Papier Rapid benutzt, das in entsprechend dimensionierten Blechschalen mit Agfa-Rodinalentwickler entwickelt wurde.

Diskussion der Kurven.

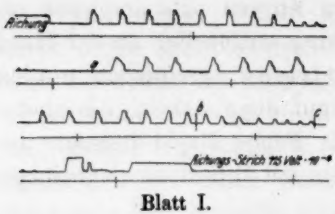
Von den erhaltenen Kurven gebe ich, um Platz zu sparen, nur einige wieder; alle sind stark verkleinert. Bei allen Kurven erfolgt der Anstieg, d. h. der Übergang in den aktiven Zustand plötzlich, während der Rückgang allmählich vor sich geht. Es sieht so aus, als ob die Aktivierung explosionsartig erfolgt, die Passivierung dagegen langsamer infolge eines Zwangs. Dieses Ergebnis stimmt mit den von Herrn Grave erhaltenen überein, der den Vorgang der Aktivierung ebenfalls als einen explosionsartigen auffasst. Am Anfang und am Ende jedes Blatts befindet sich der Eichungsstrich, der eine elektromotorische Gegenkraft von 115 Millivolt darstellt.

Die Perioden treten bei der gewählten Versuchsanordnung — kleine Elektrodenoberfläche, Konstanz der Temperatur und Leitfähigkeit — nur bei einer ganz bestimmten Polarisationsspannung auf. Diese Spannung ist aus den Kurven nicht zu ersehen, da hier nur Potentialdifferenzen aufgezeichnet sind. Wurde die Spannung vergrössert, so ging das Eisen in den passiven Zustand über; bei Verkleinerung der Spannung wurde es dauernd aktiv.

Blatt I.

Die Zersetzung erfolgte bei Zimmertemperatur ohne Thermostaten. Die Temperaturerhöhung in der Zelle betrug am Schlusse des Versuchs ca. 5°. Das Bild gibt somit eine Beziehung zwischen Temperatur und Periodendauer. Regelmässige Perioden stellen sich ein, nachdem der Wasserstoff durch das 0·5 mm starke Eisenblech diffundiert ist, was bei *a* der Fall ist; ihre Dauer beträgt fünf bis acht Sekunden bei einer Potentialdifferenz von 210 Millivolt. Nach mehrern Perioden tritt eine Beschleunigung derselben ein, bis bei Punkt *b* ihre Dauer nur noch drei bis fünf Sekunden beträgt. Zugleich wird die Amplitude der Schwingung immer kleiner, das Eisen nähert sich einem stabilen Zustand. Bei Punkt *c* sind die Pulsationen schon nicht mehr zu unter-

[1]) Loc. cit.

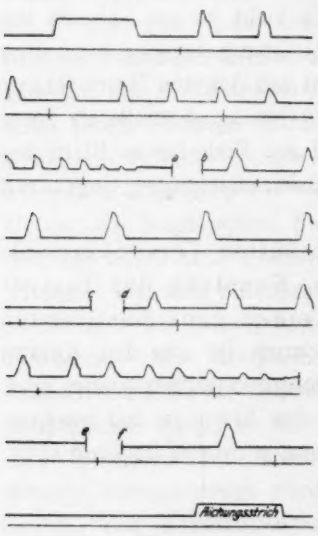


Blatt I.

scheiden. Es ergibt sich somit: Die Periodendauer ist eine Funktion der Temperatur, solange die Polarisationsspannung, die Wasserstoffbeladung und Acidität konstant bleiben. Jede Temperaturerhöhung wirkt aktivierend. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Schönbein erhaltenen überein.

Blatt II.

Es soll die Wirkung einer Sauerstoffbeladung untersucht werden. Begonnen wurde bei Versuch I mit *H*-Beladung. Die Temperaturerhöhung bewirkt, dass bei Punkt *a* bereits die rasche Wirkung eintritt. Nunmehr wurde der Ladestrom umgekehrt und einige Zeit gewartet, bis man annehmen konnte, dass der Sauerstoff durch das Blech diffundiert war (Punkt *b*). Sofort erkennt man die auffällige Verlängerung der Schwingungsdauer, die ca. 30 Sekunden beträgt, um bei Punkt *c* völlig aufzuhören[1]). Das Eisen ist passiv. Jetzt wurde (Punkt *d*) nochmals Wassersoff entwickelt, sofort treten Perioden auf, abgesehen von einigen unwesentlichen Störungen genau in derselben Weise wie vorher. Zugleich ist hier bezüglich der Amplituden das Entgegengesetzte zu beobachten wie auf Blatt I. Die Intensität der Ausschläge nimmt mit wachsender Passivierung zu. Während der Potentialsprung zu Beginn 130 Millivolt beträgt, ist sein Wert kurz vor der völligen Passivität 220 Millivolt.



Blatt II.

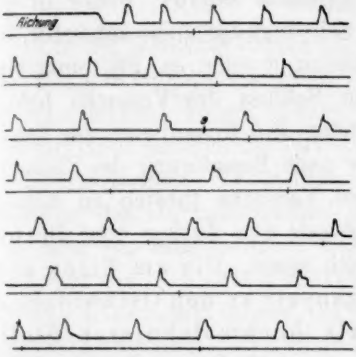
Aus diesem Versuche geht hervor, dass eine Sauerstoffbeladung am Eisen Passivierung herbeiführt oder die Aktivierung und damit auch die periodischen Erscheinungen verhindert.

Blatt III und IV.

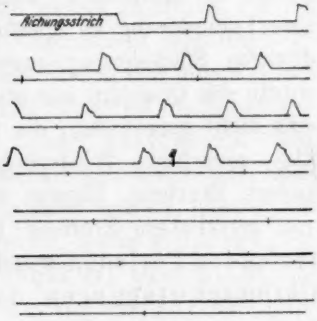
Diese Diagramme sind bei konstanter Temperatur bei 0° aufgenommen worden, im übrigen wie I und II. Die Perioden auf Blatt III

[1]) Die Photographie zeigt bei *c* einen langen geraden Strich, der in der Reproduktion weggelassen ist.

sind von ausserordentlicher Regelmässigkeit; ihre Dauer beträgt im Durchschnitt 14 Sekunden, der Potentialunterschied 180 Millivolt. Blatt IV entspricht genau dem zweiten Blatt und bietet daher nichts Neues (bei *a* wurde Sauerstoff entwickelt).



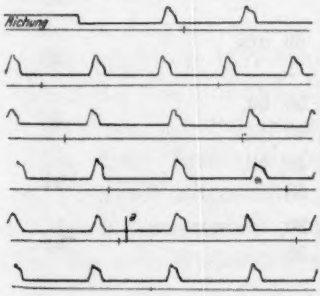
Blatt III.



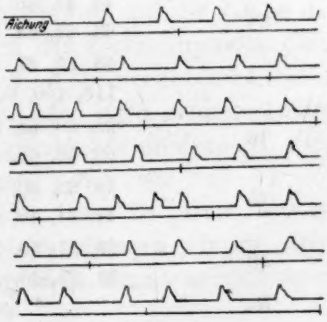
Blatt IV.

Blatt V.

Da von Ostwald nachgewiesen, dass beim Chrom gewisse Zusätze einen ausserordentlich grossen Einfluss auf die Schwingungsdauer hatten, galt es jetzt, zu untersuchen, ob sich das Eisen analog verhält. Nachdem sich regelmässige Perioden eingestellt hatten, wurde (Punkt *a*) Zitronensäure, und zwar 2%, zugesetzt. Irgend eine Veränderung ist nicht zu konstatieren, obwohl nach und nach bis zu 10% Zitronensäure zugesetzt wurden. Eine Anzahl Aufnahmen, die bei Zusatz von Weinsäure und Bernsteinsäure gemacht wurden, übergehe ich, da sie nichts Neues enthalten, sondern dasselbe Bild bieten. Ein Einfluss war in keinem Falle zu beobachten.



Blatt V.



Blatt VI.

Blatt VI.

Ostwald hat ferner nachgewiesen, dass Stärke die Schwingungen mancher Chromstücke ausserordentlich beeinflusst; selbst die geringsten Spuren waren schon sehr wirksam. Blatt VI zeigt ein Diagramm unter Zusatz von Stärke. Das Resultat ist durchaus negativ; weder in der Grösse der Amplitude, noch was die Schwingungsdauer anbetrifft, ist eine Veränderung zu konstatieren. Zunächst wurden ca. 2% einer verdünnten Stärkelösung zugesetzt, gegen Schluss des Versuchs jedoch wurde das Quantum auf etwa 20% erhöht. Ein Koagulieren der Stärke war nicht eingetreten; die Lösung war nach Beendigung des Versuchs klar, mehrfache Wiederholungen dieses Versuchs führten zu keinem andern Ergebnis. Ebenso wenig war Zusatz von Zucker oder Dextrin von merklichem Einfluss. Es ergibt sich somit: Die am Eisen auftretenden Perioden werden im Gegensatz zu den Ostwaldschen Chromschwingungen durch Zusatz hochmolekularer Stoffe nicht verändert.

Zusätze anderer Stoffe.

Den entgegengesetzten Einfluss auf die Oberflächenspannung wie die zuletzt betrachteten Stoffe hat beispielsweise der Alkohol. Es war somit nicht ausgeschlossen, dass dieser irgendwelche Wirkung hervorrief, die Schlüsse auf das Zustandekommen der Perioden hätte zulassen können. Nachstehende Tabelle 4 zeigt den Verlauf eines Versuchs bei Zusatz von Alkohol.

Tabelle 4.

ccm C_2H_5OH	Periodendauer	Mittel
0	30, 30, 45, 45, 42, 42, 30, 32, 48, 40, 53, 30, 40, 48, 40, 53, 48, 50 . . .	41
1	50, 59, 50, 48, 40, 40, 53, 56, 60, 60, 60, 60, 62, 55, 50 . . .	51
2	46, 45, 35, 34, 40, 51, 56, 56, 63, 63, 63, 64, 64, 80, 93 . . .	56
4	55, 58, 61, 62, 65, 83, 83, 99, 102, 115, 120, 90, 90, 90, 99 . . .	90
10	98, 50, 65, 56, 54, 53, 55, 55, 55, 60, 63, 65, 60, 60, 60, 63, 49 . . .	60
15	48, 32, 30, 40, 40, 40, 48, 48, 50, 41, 41, 40, 40, 40, 39, 38, 50 . . .	41
30	23, 37, 40, 32, 26, 37, 29, 30, 35, 25, 40, 40, 40, 45, 48, 48.	38
50	dauernd aktiv.	

Menge der Schwefelsäure = 250 ccm. Spez. Gewicht = 1·19. Temperatur = 18°.

Alkohol ist stets, wenn in geringen Mengen zugesetzt, ein schwacher Verzögerer, in grössern Mengen dagegen aktiviert er das Eisen. Wegen der Kompliziertheit der chemischen Vorgänge ist das letztere jedoch nicht mit Sicherheit dem Alkohol zuzuschreiben.

Oxydationsmittel.

Um die Wirkung starker Oxydationsmittel kennen zu lernen, wurden der Säure Kaliumpermanganat und ferner Chromsäure zugesetzt. Es trat eine deutlich wahrnehmbare Oxydation des Eisens ein, indem dieses sich mit einer dunklen Schicht überzog, während Schlieren von Hydroxyd zu Boden sanken. Trotzdem blieb das Eisen periodisch. Erst nachdem das Oxydationsmittel in solcher Menge vorhanden war, dass jede Spur von entstehendem Wasserstoff vernichtet werden musste, trat Passivität ein. Da somit Perioden auftreten, ganz gleichgültig, ob das Eisen mit einer Oxydhaut bedeckt ist oder nicht, ist die Bildung der Oxydhaut nicht die Bedingung für das Eintreten der Erscheinung.

IV. Theoretische Betrachtungen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass die Perioden beim Eisen nur bei ganz bestimmter Temperatur (Tabelle 3) und bei ganz bestimmt angelegten Spannungen (S. 397) auftreten. Wird die Spannung vergrössert, wobei sich mehr Sauerstoff abscheidet, so geht das Eisen in den passiven Zustand über, und wird sie verringert, so wird es dauernd aktiv. Aus den Versuchen von Schönbein folgt, dass das Eisen beim Behandeln mit Salpetersäure in ähnlicher Weise nur Perioden zeigt, wenn die Konzentration zwischen der liegt, bei der das Eisen dauernd passiv ist, und derjenigen, bei der es dauernd aktiv ist. Verunreinigungen des Eisens spielen hierbei keine Rolle (S. 391). Ferner zeigt sich auch, dass die Stromdichte von Einfluss auf die Länge der Periode ist. Je geringer die Stromdichte in der Zersetzungszelle, desto schneller folgen die Perioden aufeinander (S. 392). Schliesslich ergaben die Versuche von Schönbein und Joule, dass, wenn mehrere Drähte sich berühren, die Pulsationen bei allen gleichzeitig erfolgen (S. 386).

Um diese Erscheinungen zu erklären, gehen wir von der von Herrn Grave[1]) aufgestellten Hypothese aus: Eisen ist passiv, es wird aktiv durch Anwesenheit von Wasserstoffionen. Bringen wir ein Stück Eisen, das stets Wasserstoff enthält, in verdünnte Säure, so wird es an

[1]) Loc. cit.

der Stelle, wo sich das Wasserstoffion befindet, aktiv sein und in Lösung gehen. Der sich hierbei entwickelnde Wasserstoff scheidet sich zum Teil am passiven Eisen ab, aktiviert so, da er nach den Versuchen von J. J. Thomson stets geladen ist, also Ionen enthält, diese Stelle. Diese wird jetzt ebenfalls in Lösung gehen und durch den sich entwickelnden Wasserstoff weitere Teile des Eisens aktivieren. Der Vorgang wird so lange fortschreiten, bis das ganze Eisen aktiv ist.

Es erhebt sich jetzt die Frage, was geschehen wird, wenn wir das Eisen zur Anode einer hinreichend starken Kette machen; die Kathode kann aus einem Platindraht bestehen oder, um die Polarisation zu vermeiden, aus *Cu* in $CuSO_4$. Die Kombination $Fe \mid H_2SO_4 \mid Pt$ bildet eine Kette, bei der Eisen entsprechend seiner Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung geht, und Wasserstoff sich am Platin abscheidet. Kombinieren wir diese Kette noch mit einer zweiten derart, dass wir das Eisen zur Anode machen, so müssen wir drei Fälle unterscheiden.

1. Die Stromdichte bei angelegter E. K. ist gross, es lagert sich jetzt über die Stromstärke des Elements $Fe \mid H_2SO_4 \mid Pt$ die der zweiten äussern Kette, und die Stromstärke steigt auf einen hohen Wert. Hierdurch tritt eine Verarmung in der dem Eisen benachbarten Schicht an SO_4-Ionen ein, es wird infolgedessen *O* des Wassers entladen. Indem dieser den Wasserstoff, welcher auf der Oberfläche des Eisens sich befindet, oxydiert, führt er das Wasserstoffion in den indissociierten Zustand über; sobald die Oberfläche frei von Wasserstoffionen ist, ist das Eisen passiv und bleibt, da fortdauernd genügend Sauerstoff entwickelt wird, um jede sich etwa durch Lokalströme am Eisen abscheidende Wasserstoffspur zu oxydieren, passiv.

2. Die angelegte E. K. ist klein. Wie eben beschrieben, wird ein auf der Eisenoberfläche befindliches *H*-Ion diese Stelle aktivieren; die in Lösung gehenden *Fe*-Ionen scheiden Wasserstoff ab, der sich teils am Platin, teils am passiven Eisen entwickelt und das Eisen aktiviert. Da wegen der geringen Stromdichte eine Verarmung an SO_4-Ionen nicht oder kaum eintritt, wird nur wenig *O* des Wassers abgeschieden, und infolgedessen nicht aller Wasserstoff oxydiert. Der katalytische Einfluss der *H*-Ionen bleibt bestehen, und das Eisen bleibt daher dauernd aktiv.

3. Zwischen diesen beiden Zuständen muss ein Zwischenstadium liegen, das der Perioden. Ist die Spannung etwas grösser als im vorhergehenden Fall, so wird wegen der Verarmung an SO_4-Ionen der sich abscheidende *O* das Eisen passivieren. Sobald dieses eingetreten ist, wird nur ein schwacher Strom durch die Zelle hindurchgehen. Da nun

stets eine Anzahl von SO_4-Ionen zur Elektrode diffundiert, so wird eventuell nicht genug Sauerstoff entwickelt, um alle an der Oberfläche des Eisens befindlichen Wasserstoffionen zu oxydieren. Entgeht auch nur eines von ihnen der Oxydation, so wird der sich jetzt ausbildende Lokalstrom genügen, die Nachbarstelle zu aktivieren, diese wird ebenfalls die angrenzende Stelle in den aktiven Zustand überführen, und dieser Vorgang wird so lange vor sich gehen, bis das ganze Eisen aktiviert ist. Jetzt geht ein starker Strom durch die Zelle, es tritt infolgedessen Verarmung an SO_4-Ionen ein, und Sauerstoff wird entladen, welcher das Eisen passiviert. Jetzt beginnt der eben beschriebene Vorgang von neuem. Man kann sich leicht überzeugen, dass der Vorgang tatsächlich so verläuft. Die Kette $Fe \mid H_2SO_4 \mid Pt$ zeigt ein mittleres Potential und eine mittlere Stromstärke. Verbindet man jetzt das Eisen mit dem + Pol und das Platin mit dem — Pol einer passend gewählten E. K., so schnellt die Stromstärke plötzlich auf einen hohen Wert; der sich jetzt entwickelnde Sauerstoff, den man direkt beobachten kann, passiviert das Eisen; infolgedessen fällt die Stromstärke beinahe auf 0. Ist die Menge des sich nunmehr entwickelnden Sauerstoffs gross, so bleibt das Eisen passiv, ist sie klein, so treten Perioden auf.

Diese Theorie erklärt, weswegen bei je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration der Säure, Temperatur, Entfernung der Elektroden) zwar verschiedenen, aber nur ganz bestimmten Spannungen Perioden auftreten; es darf eben nicht zuviel O entwickelt werden, da sonst aller Wasserstoff oxydiert wird, und das Metall passiv bleibt. Es darf aber auch nicht zuwenig Sauerstoff sich abscheiden, weil sonst der katalytische Einfluss des infolge der Lokalströme am Eisen sich entwickelnden Wasserstoffs bewirkt, dass das Eisen dauernd aktiv bleibt. Es muss gerade so viel Sauerstoff entwickelt werden, dass der grösste Teil des am Eisen sich abscheidenden Wasserstoffs oxydiert wird, und nur ab und zu ein Wasserstoffion der Oxydation entgeht. Es wird dann, wie beschrieben, das ganze Eisen aktivieren. Je kleiner die Stromdichte, desto geringer ist die Menge des sich abscheidenden Sauerstoffs, desto öfter wird das Wasserstoffion der Oxydation entgehen, desto schneller müssen, wie das auch tatsächlich der Fall ist, die Perioden aufeinander folgen (S. 392). Auch der Einfluss der Temperatur erklärt sich aus der Theorie. Bei höhern Temperaturen ist, wie auch aus Versuchen von Schönbein und andern hervorgeht, Eisen dauernd aktiv, bei tiefen Temperaturen wird dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit so stark vermindert, dass sich das Eisen überhaupt nicht löst; es verhält sich dann wie ein Edelmetall und ist passiv. Perioden kommen somit nur bei mittlern

Temperaturen vor, bei denen das Metall sowohl passiv als auch aktiv sein kann.

Auch die Tatsache, dass, wenn die Drähte sich berühren, an allen gleichzeitig Pulsationen stattfinden, erhält eine einfache Erklärung. Entgeht ein Wasserstoffion an irgend einer Stelle der Oxydation, so aktiviert es diese Stelle; das in Lösung gehende Eisen scheidet Wasserstoff ab, der sich zum Teil an passivem Eisen entwickelt und es aktiviert und so fort. Es ist somit gleichgültig, wo der Prozess beginnt, da er sich explosionsartig sofort über das ganze Eisen ausdehnt.

Die von mir gegebene Erklärung basiert darauf, dass die geringste Menge Wasserstoffionen genügt, um grosse Mengen Eisen zu aktivieren; dass dieses der Fall ist, beweist die auf S. 390 beschriebene Tatsache, dass, wenn das Eisen „eingeschlafen" war, das Berühren mit Zink genügte, um Perioden zu erzielen. Ferner spricht zugunsten dieser Vorstellung der auf S. 390 beschriebene Versuch, bei dem durch Entwicklung von Wasserstoff sofort Perioden erzielt wurden, während Sauerstoff passivierte. Auch der folgende Versuch zeigte die grosse Wirkung des geladenen Wasserstoffs.

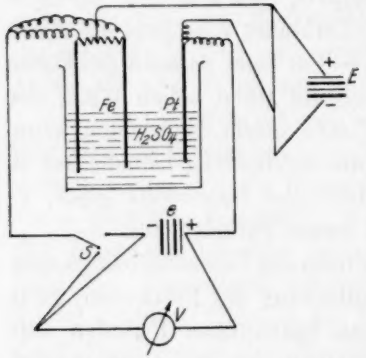


Fig. 5.

Zwei grosse Eisenstücke, welche miteinander verbunden waren, tauchten in verdünnte Schwefelsäure (Fig. 5 veranschaulicht die Anordnung). Die Batterie E liefert den Polarisationsstrom. Vermöge eines Ausschalters konnte noch ein zweiter Strom e, der zum Beladen mit Wasserstoff diente, und dessen Spannung mit Hilfe des Voltmessers V bestimmt werden konnte, hinzugeschaltet werden. Der Spannungszeiger V war so geschaltet, dass er bei ausgeschalteter Batterie e parallel zur Zelle liegt, also die auftretenden Spannungsschwankungen zu beobachten gestattet. Z. B. traten, während e ausgeschaltet war, bei einer Spannung von 1·1 Volt die Perioden auf, und zwar an beiden Anoden haarscharf gleichzeitig. Wurde e nun einen Augenblick hinzugeschaltet, so trat zunächst absolut keine Änderung ein, wenigstens nicht, solange die E. K. unter 0·8 Volt blieb. Bei einer Spannung von 1·1 Volt hoben sich die beiden Ströme in ihrer Wirkung auf das Eisen gegenseitig auf, so dass die Perioden aufhörten. Dagegen hörten dieselben nicht auf, wenn e mit einer E. K. von 1·1 Volt nur einen kurzen Moment dazugeschaltet wurde. Die frühern photo-

graphischen Aufnahmen zeigen, dass der — gegen die Platinkathode gemessene — Potentialunterschied zwischen aktivem und passivem Eisen im Mittel 0·2 Volt beträgt.

Wenn ich nun für einen kurzen Moment, gerade wenn das Eisen passiv war, einen Beladestrom von $1·1 + 0·2 = 1·3$ Volt hinzuschaltete, so wurde das Eisen infolge des sich auf seiner Oberfläche entwickelnden Wasserstoffs sofort aktiv und darauf periodisch. Es konnte sich in dem kurzen Augenblick, währenddem der Beladestrom geschlossen war, nur eine ganz geringe Spur Wasserstoff am Eisen entwickelt haben; diese genügte aber schon, um beide Eisenstäbe zu aktivieren. Dieser Versuch beweist somit, dass schon die geringste Menge *H* das Eisen aktiviert und Perioden hervorruft.

Auch die Tatsache, dass Eisen beim Auflösen in Salpetersäure von bestimmter Konzentration Perioden zeigt, lässt sich auf Grund dieser Hypothese leicht erklären. Taucht man das Eisen in die Säure, so löst es sich anfangs stürmisch, um nach kurzer Zeit passiv zu werden. Die reine Salpetersäure kann somit nicht das Passivierungsmittel sein, da sich anfangs das Eisen auflöst; es müssen daher Produkte sein, die beim Auflösen entstehen, wahrscheinlich Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. Sobald das Eisen passiv geworden ist, diffundieren diese vom Eisen weg. Wird nun an irgend einer Stelle das Eisen aktiv, so wird der infolge des Lokalstroms am Eisen sich abscheidende Wasserstoff alles aktivieren, und das Eisen löst sich stürmisch auf; jetzt bilden sich wieder die Passivierungsprodukte, und das Spiel wiederholt sich. In der konzentrierten Säure wird jedes Wasserstoffion, bevor es katalytisch wirken kann, sofort oxydiert, das Eisen bleibt somit passiv. In der verdünnten Säure ist die oxydierende Kraft nicht gross genug, weshalb das Eisen aktiv bleibt. Nur bei einer ganz bestimmten Konzentration vermögen somit, wie das auch die Erfahrung zeigt, die Perioden aufzutreten.

Diese „Lokalstromtheorie", wie ich sie nennen möchte, erklärt ferner, warum alle Eisensorten schwingen müssen, warum die Acidität nur einen geringen Einfluss ausübt, warum gewisse Zusätze gar keine Veränderung bewirken, warum die Perioden bei kleiner Anodenfläche mit grösserer Präzision eintreten als bei grösserer Oberfläche, und endlich findet auch der Joulesche Versuch eine durchaus befriedigende Erklärung.

Zusammengefasst lautet somit die Erklärung der untersuchten Erscheinungen folgendermassen:

Die Ursache der an Eisenelektroden auftretenden perio-

dischen Erscheinungen ist in Lokalströmen zu suchen, die sich zwischen aktiven und passiven Stellen im Eisen ausbilden, wobei infolge des kathodischen Zustands des passiven Eisens dieses durch sich entwickelnde Wasserstoffionen aktiviert wird.

V. Versuche an Chromelektroden.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist von W. Ostwald eine grosse Anzahl von Versuchen über das „schwingende Chrom" angestellt worden. Dieselben sind bis jetzt nicht wiederholt worden, da es nicht gelungen ist, schwingendes Chrom herzustellen.

Die eben entwickelte Theorie gibt nun den Fingerzeig, auf welche Weise dies Ziel erreicht werden kann. Chrom ist elektromotorisch viel träger als Eisen. Sein normaler Zustand ist, wie schon Hittorf nachgewiesen, der passive. Es rührt dieses sicher daher, dass es in viel geringerm Masse als Eisen den Katalysator, das Aktivität bedingende Wasserstoffion aufzunehmen vermag. Beim Liegen an der Luft, durch Eintauchen im Wasser usw. wird Chrom passiv, ein Beweis, dass diese Manipulationen schon genügen, um die Wasserstoffionen zu entfernen. Dieses spricht zugunsten der Annahme, dass Chrom nur aktiv ist, wenn es mit Wasserstoffionen übersättigt ist.

Ist dieses richtig, so folgt, dass reines Chrom niemals von selbst aktiv wird; wollen wir es aktivieren, so müssen wir es mit irgend einem Wasserstoff entwickelnden Metall verbinden. Entfernt man dieses Metall, so geht es in den passiven Zustand über, um bei Berührung wieder aktiv zu werden. Auf diese Weise könnte man Perioden erzielen.

Bevor ich diesen Gedanken experimentell ausführte, wiederholte ich, um mit dem Gebiete vertraut zu werden, die Versuche von W. Ostwald. Herr Dr. Goldschmidt war so freundlich, mir aus seiner Privatsammlung ein Stück schwingendes Chrom zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm meinen herzlichen Dank ausspreche. Da meine Versuche dieselben Resultate wie die von Ostwald ergaben, so kann ich sie hier übergehen.

Darauf wurde dazu übergegangen, gewöhnliches, nichtschwingendes Chrom zum Schwingen zu bringen, und zwar zunächst unter Anlegung eines äussern Stromkreises und anodischer Polarisation des Chroms. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie beim Eisen.

Es bestanden vier Variationsmöglichkeiten:

1. Acidität (es wurde Schwefelsäure benutzt).
2. Temperatur.

3. Stromdichte.
4. Grösse der Anodenfläche.

Von diesen vier Faktoren erwies sich nur die Temperatur als wirksam insofern, als oberhalb einer gewissen Temperatur — bei meinen Versuchen um etwa 40° herum — das Chrom stets aktiv war und nur durch starke anodische Polarisation passiviert werden konnte. Dabei bildeten sich auf dem Aktivierungswege mehrere ausgeprägte und mit grosser Regelmässigkeit auftretende Perioden von beiläufig zehn Sekunden Dauer aus. Sonst war aber auf diese Weise nichts zu erreichen. Das hierbei benutzte Chrom war das von Goldschmidt in den Handel gebrachte, das ca. 0·5% Verunreingungen enthält. Entsprechende Versuche in Salzsäure führten zum gleichen negativen Ergebnis.

Dieses Ergebnis war zu erwarten. Wenn nämlich der gewöhnliche, normale Zustand des reinen Chroms der passive ist, so fehlt ja, insbesondere wenn noch eine Sauerstoffbeladung hinzutritt, jeder Grund dafür, dass es aktiv werden soll. Nur bei hoher Temperatur, bei der das Chrom aktiv ist, sich also ebenso wie Eisen bei gewöhnlicher Temperatur verhält, konnten bei anodischer Polarisation Perioden auftreten. Dieses war, wie eben erwähnt, auch der Fall; die Erklärung für das Auftreten ist dieselbe wie beim Eisen.

Da Chrom eine grosse Neigung besitzt, in den passiven Zustand überzugehen, sich also gerade entgegengesetzt verhält wie Eisen, und beim Eisen die Pulsationen durch Beladen mit Sauerstoff hervorgerufen werden, so war zu erwarten, dass beim Chrom die Schwingungen durch Behandeln mit Wasserstoff erzielt werden konnten. Von Metallen, die mit Chrom kombiniert werden konnten, kamen somit nur Wasserstoff entwickelnde in Betracht, also die unedlen Metalle. Zunächst wurde an das Chrom eine Spitze aus Zink gekittet; die stürmische Wasserstoffentwicklung bewirkte, dass das Chrom dauernd aktiv blieb und sich löste. Offenbar ist in diesem Falle die Wasserstoffentwicklung zu stark, so dass der durch den elektrischen Strom erzeugte Sauerstoff nicht genügend passivieren kann.

Es galt daher, das Zink durch ein reaktionsträgeres Metall zu ersetzen; als solches wählte ich zunächst Eisen. Ein grösseres Chromstück wurde metallisch mit einem Eisenstab verbunden; von dem letztern tauchte die Spitze in die Säure ein. Bei passender Wahl der Polarisationsspannung traten Schwingungen auf. Dass dieses nicht nur Eisenschwingungen waren, ging daraus hervor, dass die Spannung eine ganz andere war als früher beim Eisen, und ferner daraus, dass im aktiven Zustand das Chrom sich löste, was deutlich an der Farbe zu erkennen

war. Doch ist dies nichtsdestoweniger kein zweifelsfreier Beweis dafür, dass es sich tatsächlich um Chromschwingungen handelt.

Dasselbe gilt für eine Kombination Chrom—Nickel. Auch hier traten dauernd regelmässige Pulsationen auf, die indessen ebenso gut dem Nickel wie dem Chrom zugeschrieben werden können.

Es wurde jetzt das Eisen durch absolut reines, elektrolytisch gewonnenes Kupfer ersetzt. Kupfer in reinem Zustande zeigt keine Schwingungen. Die Chromanode wurde mit ganz feinem 0·1 mm, starkem Draht von chemisch-reinem Kupfer umgeben. Schon bei ganz schwachen Polarisationsströmen und 0·6 Volt Spannung traten sehr regelmässige Perioden von 15 bis 20 Sekunden Dauer auf. Das Gleiche trat ein, wenn man statt des Drahts elektrolytisches Kupfer auf das Chrom brachte. Bis zur Auflösung des *Cu* konnten Schwingungen beobachtet werden. Dabei wurde das Chrom nicht völlig passiv, sondern ein Reststrom ging immer noch durch die Zelle hindurch. Nun wurde mit der Spannung immer weiter heruntergegangen. Jedoch hörten die Schwingungen auf, wenn der äussere Strom sich der Null näherte.

Durch diese Versuche ist somit der Beweis erbracht worden, dass das Chrom durch Zusatz von Wasserstoff entwickelnden Metallen zum Schwingen gebracht werden kann. Die von mir bis dahin untersuchte Kombination unterscheidet sich aber noch insofern von dem schwingenden Chrom Ostwalds, als stets noch eine Polarisationsspannung zu Hilfe genommen werden musste.

Um nun eine Kombination herzustellen, die von selbst Schwingungen gab, ging ich von folgenden Gedanken aus. Denken wir uns ein Wasserstoff entwickelndes Metall in Chrom gelöst, also z. B. eine Legierung von Chrom mit Eisen, so wird beim Eintauchen in Säure das Eisen sich sofort lösen, der sich entwickelnde Wasserstoff aktiviert das Chrom. Bei der grossen Neigung des Chroms, in den passiven Zustand überzugehen, wird es, sobald das an der Oberfläche befindliche und den Wasserstoff liefernde Eisen gelöst ist, wieder passiv werden. Jetzt findet nur eine langsame Lösung statt, bis wieder Eisen frei gelegt wird, das sofort das ganze Chrom aktiviert usw.

Von den Metallen konnte nur Eisen in Betracht kommen, da nur dieses in allen Chromschmelzen vorhanden ist.

Um Eisen und Chrom zu kombinieren, wurde letzteres in einem Achatmörser pulverisiert und mit reinem Eisenpulver vermengt. Es wurden zehn verschiedene Mischungen hergestellt, die in gleichen Abstufungen von 0·25 bis zu 10 % Eisen enthielten. Das Gemisch wurde zu einem festen Ballen gestampft und in einem feinen Seidensäckchen

mittels eines dünnen Platindrahts in die Säure gehängt. Die andere Elektrode bestand aus einem Platindraht; beide waren aussen durch ein Präzisionsampèremeter verbunden.

Das Ergebnis war, dass alle Mischungen, von 1 % Eisen an Schwingungen ausführten, und dass dieselben von dem Säuregehalt wenig abhängig waren.

Um jedoch jedem Zweifel zu begegnen, dass man es tatsächlich mit Schwingungen und nicht etwa mit Stromschwankungen infolge Änderung des innern Widerstands zu tun habe, wurden statt der Pulvergemische Schmelzen untersucht.

Herr Dr. Goldschmidt in Essen war so freundlich, dieselben für mich herzustellen, auch hierfür sei ihm mein herzlichster Dank ausgesprochen.

Sie enthielten 0·5, 1, 2, 5 und 10 % Eisen (mit grosser Annäherung).

Sämtliche Schmelzen bis auf das mit 0·5 % Eisen erwiesen sich als periodisch, und zwar besteht eine strenge Beziehung zwischen dem Auftreten der Perioden und der Konzentration, die aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 5.

Eisengehalt	Perioden, bei welcher Konzentration
0·5 %	gar nicht
1 „	2fach normal
2 „	4fach normal
5 „	10fach normal
10 „	konzentrierteste

Die Perioden hatten eine Länge bis zu 30 Sekunden. Jedenfalls erreichten sie nie die Länge der Ostwaldschen Schwingungen. Auch hatten Zusätze von Dextrin und Stärke keinen Einfluss. Ebenso wenig kam Jodkalium, das Ostwald als einen der stärksten Verzögerer erkannt hatte, eine derartige Wirkung zu.

Trotzdem somit meine Chromeisenlegierungen sich nicht genau wie das schwingende Chrom verhielten, dürfte kein Zweifel sein, dass Eisen der wirksame Bestandteil ist, welcher die Schwingungen hervorruft. Vermutlich enthielt das Ostwaldsche Chrom noch andere Verunreinigungen. Da es wohl kaum von Interesse ist, welcher Art dieselben waren, habe ich keine weitern Kombinationen untersucht.

Wie Ostwald erwähnt, zeigte sein Präparat Schwingungen bei einer Konzentration von $1^1/_2$-normal. Aus der Tabelle 5 lässt sich ent-

nehmen, dass es ca. 1 % Eisen enthalten haben muss. Aus den Analysen von Hittorf geht hervor, dass die von ihm untersuchten Stücke einen noch grössern Eisengehalt hatten. Es hat daher ein so grosser Gehalt an Eisen nichts Auffallendes.

Wie erwähnt, habe ich bei meinen Chromschmelzen die Dextrinwirkung Ostwalds nicht beobachten können. Trotzdem ich daher keine Versuche hierüber angestellt habe, möchte ich doch kurz die Erklärung mitteilen, welche ich mir über diese scheinbar so rätselhafte Erscheinung gebildet habe.

Nach Ostwald kommt die beschleunigende Dextrinwirkung den Kohlenhydraten zu, sowie ähnlichen Stoffen mit grossem Molekulargewicht. Nun ist von Thiel[1]) der Satz aufgestellt worden:

„Die Gegenwart eines bathotonen, die Viskosität des Lösungsmittels stark erhöhenden Kolloids wirkt im Verlauf einer mit Gasentwicklung verbundenen Reaktion eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit in der Weise störend, dass sich um den reagierenden Körper eine aus Bläschen des entwickelnden Gases bestehender fester Schaum bildet, welcher der Flüssigkeit den weitern Zutritt in höherm oder geringerm Masse vermehrt."

Bei der Auflösung des Chroms bilden sich nun Gasblasen, es muss daher durch die Gegenwart des Dextrins infolge der Schaumbildung die Reaktion gestört werden, und zwar können die Perioden verlangsamt oder unter andern Umständen beschleunigt werden. Nach meiner Meinung ist diese Schaumbildung die Ursache der von Ostwald beschriebenen Erscheinungen. Da ich dieselben jedoch nicht habe wiederholen können, so habe ich keine Versuche zur Prüfung dieser Hypothese machen können.

VI. Schwingungen mit Kupfer und Nickel.

Absolut reines Kupfer und Nickel geben keine Schwingungen; durch Hinzufügen von etwas Eisen kann man auch mit diesen Metallen Perioden erhalten. Da Nickel und Kupfer ebenfalls als passive und aktive Metalle auftreten, so ist die Erklärung die gleiche wie beim Chrom.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Verunreinigungen des Eisens sind ohne Einfluss auf das Zustandekommen von Schwingungen.

2. Bei Erhöhung der Temperatur folgen die Schwingungen schneller aufeinander. Bei noch höhern Temperaturen ist Eisen dauernd aktiv.

[1]) Ber. d. med.-nat. Ges. Münster **14**, 12 (1909).

3. Werden die Perioden beim Eisen hervorgerufen dadurch, dass man es durch eine bestimmte Spannung polarisiert, so ist die Periodendauer proportional den abgeschiedenen Sauerstoffmengen, also der Dichte des Stroms.

4. Ist das Eisen passiv geworden, so zeigt es bei passender Wahl der Polarisationsspannung sofort Perioden nach Beladen mit Wasserstoff. Beladen mit Sauerstoff vernichtet die Perioden.

5. Die Perioden treten bei ganz bestimmten Spannungen auf, die zwischen denen liegen, bei denen Eisen sofort in den passiven Zustand übergeht, und bei dem es aktiv bleibt.

6. Reines Chrom, Kupfer und Nickel zeigen nie Perioden. Die Legierungen dieser Metalle mit Eisen geben Schwingungen. Das Eisen ist somit die Ursache, dass diese Metalle intermittierend aktiv und passiv sind.

7. Es wird die Erklärung für das Auftreten der Schwingungen gegeben.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in der Zeit von Herbst 1910 bis zum Winter 1911 angefertigt.

Ich habe meine Untersuchungen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor G. C. Schmidt ausgeführt. Für die Anregung zu dieser Arbeit und die Bereitwilligkeit, mit der Herr Prof. Schmidt meine Arbeit stets gefördert hat, sage ich ihm meinen aufrichtigsten Dank. Auch Herrn Dr. Matthies danke ich für das wohlwollende Interesse, das er meiner Arbeit entgegen gebracht hat.

Mein Dank gilt endlich auch Herrn Dr. Goldschmidt in Essen für die Bereitwilligkeit, mit der er die von mir benötigten Chromschmelzen zur Verfügung gestellt hat.

Das Eisen im Blute.

II. Teil.

Eisengifte.

Von

H. W. Fischer und E. Brieger.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 5. 12.)

1. Einleitung.

In dem ersten Teil dieser Arbeit hoffen wir dargelegt zu haben, dass unsere Eisenpräparate mit dem Hämoglobin, physiko-chemisch genommen, einige Ähnlichkeit zeigen. So war es denn für uns von Interesse, auch die Vergiftung solcher Präparate zu studieren. Drei Gründe bewogen uns dazu:

1. Ein physiko-chemisches Interesse: Nämlich, wie wir früher gezeigt haben, haben solche Präparate die Eigenschaft, nicht nur in fast neutraler, sondern auch noch in relativ stark saurer und sogar in sehr stark alkalischer, die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu beschleunigen. Wir glauben nun, uns nicht zu irren, wenn wir annehmen, dass das Eisen in dieser Hinsicht ziemlich einzig dasteht. Wir wollten also zunächst den Einfluss einer Variation der Konzentration der H' oder OH'-Ionen auf die Giftwirkung kennen lernen.

2. hatten wir auch schon im vorigen Teil der Arbeit gezeigt, dass solche Eisenlösungen, in denen sich Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, imstande sind, auch auf andere Stoffe, die sich im System befinden, sehr energisch einzuwirken. Wenn nun ein Gift durch die Eisenoxydase angegriffen wird, so sieht man das natürlich an der Katalysationskurve, kann die interessanten Stoffe erkennen und sie eventuell weiter untersuchen. Besonders hofften wir, auf diese Weise neue Schütze aufzufinden und so unsere experimentellen Mittel zu bereichern.

3. interessierte uns begreiflicherweise, inwieweit sich solche Eisenpräparate in ihrer Eigenschaft, sich vergiften zu lassen, dem Hämoglobin sich ähnlich zeigen.

Eine sehr weitgehende Analogie ist ja freilich kaum zu erwarten, denn wie wir schon im ersten Teil dieser Arbeit in der Einleitung uns

zu bemerken erlaubt haben, kann ein Stoff sehr wohl ein Blutgift sein, ohne ein Hämoglobingift zu sein, und ein Hämoglobingift sein, ohne ein Eisengift zu sein. Das Hämoglobin ist ein sehr verwickeltes Gebilde. Ein bestimmter Stoff kann sehr wohl am Globin oder auch am organischen Farbstoff angreifen und so das Ganze aufs tiefste zu beschädigen, ohne dass das komplex gebundene Eisen dabei vergiftet wird. Einen solchen Fall (Methämoglobinbildung) beschreibt Kobert[1]): „Ich fand ferner, dass das Methämoglobin mit einigen Substanzen Verbindungen eingeht, z. B. mit dem Wasserstoffsuperoxyd. Diese Verbindung hat eine andere Farbe als Methämoglobin, nämlich keine braune, sondern eine rote, und hat auch nicht dasselbe Spektrum wie Methämoglobin. Dass es sich tatsächlich um eine Verbindung handelt, also um H_2O_2-Methämoglobin, kann leicht dadurch bewiesen werden, dass man erwärmt. Dadurch wird das H_2O_2 ausgetrieben oder zersetzt, und es entsteht wieder das gewöhnliche Methämoglobin."

Das Eisen hat hier also trotz der Methämoglobinbildung seine katalytischen Eigenschaften behalten. Das Methämoglobin scheint sich hier genau so zu verhalten, wie eins unserer geschützten alkalischen Hydrosole. Setzt man Wasserstoffsuperoxyd zu, so bildet sich der rote Beschleuniger, zerfällt das Wasserstoffsuperoxyd — beim Erhitzen —, so bildet sich das tiefdunkelbraunrote hydrolysierte Ferrit.

Bei diesen aufs höchste komplizierten Verhältnissen ist es nicht wunderbar, dass die physiologische Literatur keinen Fall beschreibt, bei dem man mit absoluter Sicherheit auf eine Vergiftung des Eisens im Hämoglobin schliessen kann. Nur gewisse Anzeichen erlauben einen mehr oder weniger unsichern Schluss, ob ein bestimmtes Gift am Eisen angreift oder nicht. So sind wir im Verlauf der Arbeit immer mehr dazu gekommen, unsere Fragestellung umzudrehen, nämlich uns nicht mehr zu fragen, welche Blutgifte sind Eisengifte, sondern welche Eisengifte kommen möglichenfalls als Gifte für das im Blut gebundene Eisen in Frage.

Wir sahen uns also vor eine dreifache Aufgabe gestellt. Die Liste unserer Versuchssubstanzen ist deswegen auch keineswegs, wie z. B. die von Bredig, zugleich eine Liste der furchtbarsten bekannten Gifte. Wir haben auch mit einer ganzen Anzahl relativ recht harmloser Substanzen z. B. Borsäure, gearbeitet. Gerade unter solchen toxikologisch nur wenig wirksamen Substanzen haben wir gelegentlich starke Gifte gefunden, wenigstens soweit man überhaupt von starken Eisengiften reden kann. Unsere Eisenlösungen sind überhaupt nicht leicht zu vergiften.

[1]) Handbuch der Intoxikation 2, 765, Stuttgart, 1906.

Das stärkste uns bekannte Gift ist z. B. Phenol, welches eine 0·4 *Cl*-norm. Eisenchloridlösung in der Konzentration 10^{-5}-norm. eben noch schädigt, eine Konzentration, die bei Bredig einem recht schwachen Gifte entsprechen würde.

Hier darf man aber nicht vergessen, dass Bredig seine Platinkonzentration in Normalitäten angibt, d. h. einer Platinchloridlösung, welche ebenso viel Gramm Platin im Liter enthält, wie das entsprechende Hydrosol. Da nun aber ein solches „Grossmolekül" 10^6 bis 10^9 Platinatome enthält, so ist bei Bredig die Konzentration der Giftmoleküle immerhin noch recht gross, verglichen mit der Konzentration der Grossmoleküle. Bei unsern Eisenchloridlösungen aber, die, wenigstens zum überwiegenden Teil, ionisierbares, molekulares Eisen enthalten, rechnen teilweise die richtigen Normalitätszahlen, so dass es danach wieder aussehen könnte, dass Phenol viel giftiger gegen Fe''' ist, wie Blausäure gegen Colloplatin. Eine derartig starke Einwirkung einer so kleinen Stoffmenge würde chemisch völlig unverständlich bleiben, wenn uns nicht aus unsern frühern Untersuchungen bekannt wäre, dass der eigentlich wirksame Stoff der gleichfalls nur in minimaler Konzentration auftretende „violette Beschleuniger" ist. Dagegen ist es nun wohl niemals gelungen, in den Fällen, wo eine in hoher Konzentration auftretende wohldefinierte Verbindung — das Ferrat — der Beschleuniger ist, eine Vergiftung mit Sicherheit zu konstatieren.

Zweitens sind solche Eisenlösungen deswegen schwer zu vergiften, weil das Eisen wenigstens in saurer Lösung ein höchst wirksamer Sauerstoffüberträger ist. So muss das Gift schon ein chemisch recht beständiger Stoff sein, wenn es nicht in kurzer Zeit zu chemisch indifferenten Stoffen verbrannt werden soll. Deswegen treten „Erholungserscheinungen" sehr häufig auf: Lösungen, die zuerst total vergiftet sind, beginnen wieder zu beschleunigen und zeigen einer zweiten Portion Wasserstoffsuperoxyd gegenüber das Verhalten einer unvergifteten Lösung.

Deswegen wagen wir bei leicht oxydablen Stoffen, bei denen wir keine Einwirkung konstatieren konnten, nicht, mit Sicherheit zu behaupten, dass sie ungiftig sind. Die Erholung könnte ja so schnell eintreten, dass man von einer Vergiftung gar nichts merkt.

2. Versuchsanordnung.

Wie wir gesehen haben, müssen bei der Untersuchung jedes Stoffes stets die drei vorhin erwähnten Gesichtspunkte berücksichtigt werden. Hätten wir z. B. nur die Stoffe in ihrer Eigenschaft als Blutgifte untersuchen wollen, so hätten wir uns auf schwach saure und schwach

alkalische Lösungen beschränken können. So haben wir aber auch aus dem ersten der erwähnten Gründe stark saure und stark alkalische in den Kreis unserer Versuche ziehen müssen. Über deren Herstellung wollen wir uns einige Bemerkungen erlauben. Unter der stark sauren Lösung verstehen wir eine Eisenchloridlösung, die zu Reinigungszwecken einige Stunden lang gekocht, wie das in der frühern Arbeit beschrieben ist, und dann in entsprechender Weise verdünnt worden ist. Dagegen stellten wir uns die schwach sauren Lösungen folgendermassen her Eine Eisenchloridlösung wurde durch Titration mit Rhodanammoniumsilbernitrat ungefähr 0·8 *Cl*-norm. gemacht, dann wurden zu je 20 ccm davon 30 ccm 0·5-norm. Natronhydrat zugesetzt, so dass nur noch 6% des Gesamtchlors für eventuelle Salzsäurebildung in Betracht kommen. Da wir die Lösung aus den in der vorigen Arbeit erwähnten Gründen nicht schützen konnten, so fiel das Hydroxyd dabei aus. Die stark und schwach sauren Lösungen wurden vor jedem Versuch neu hergestellt. Die schwach alkalische Lösung wurde unter Zugabe einer bestimmten Menge Glycerin genau so hergestellt, bloss dass diesmal etwa 6% Alkalis im Überschuss blieben. Die stark alkalische Lösung enthält genau dieselbe Menge Glycerin, aber dagegen diesmal eine erhebliche Menge freien Alkalis. Genauere Zahlenangaben über die speziellen Lösungen sind in den Tabellen gegeben.

Die Konzentration der *H'*- oder *OH'*-Ionen haben wir nicht bestimmt. Die zu solchen Messungen nötigen Apparate fehlten uns; ausserdem ändert sich die *H'*-Ionenkonzentration auch beim Versuch durch Auftreten saurer Oxydationsprodukte des Glycerins oder der Gifte.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds wurde aus den in der vorigen Arbeit angegebenen Gründen wieder durch Messung des Volumens des abgegebenen Sauerstoffs bestimmt. Wir haben aber die Arbeitsweise diesmal etwas geändert, die Lösung mit der Hand geschüttelt, aus folgendem Grunde: Es zeigte sich bald, dass man bei stark alkalischen Lösungen im allgemeinen niemals eine Vergiftung mit Sicherheit konstatieren kann. Da wir in der vorigen Arbeit das Schütteln unterlassen hatten, nur mit Rücksicht auf die stark alkalischen Lösungen, so schien es uns geraten, die zweifelhaften Resultate, die wir mit dem „roten Beschleuniger" hätten erhalten können, einer bessern Übereinstimmung der übrigen Kurven zu opfern.

Wir nahmen immer Serien von je 6 Versuchen auf, die durch gleichzeitig aufgenommene Nullversuche aneinander geschlossen wurden. Die Übereinstimmung derselben an verschiedenen Tagen war befriedigend. Besonders gut war die Übereinstimmung bei den stark sauren

Lösungen, nicht mehr ganz so gut bei den schwach sauren und relativ am schlechtesten bei den schwach alkalischen. Die schwach alkalischen, bzw. schwach sauren Systeme sind ja natürlich viel empfindlicher. Z. B. ändern sich die schwach alkalischen schon beim Stehen in einer ganz merklichen Weise. Immerhin erreichte die Abweichung niemals die Dimension einer halbwegs ernsthaften Vergiftung.

Die Versuchsergebnisse, deren tabellarische Darstellung im Druck zuviel Raum eingenommen hätte, sind bei der Redaktion dieser Zeitschrift hinterlegt. Sie stehen jedem, der darüber Näheres erfahren will, zur Einsichtnahme zur Verfügung.

3. Versuchsergebnisse.

a) Die Wirkung der anorganischen Schütze.

Säuren des Bors, Arsens und Phosphors.

Wir wollen zunächst den Einfluss der anorganischen Schütze auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisen besprechen, weil diese Substanzen für uns begreiflicherweise ein sehr starkes Interesse haben. Denn wie wir gesehen haben, werden die organischen Schütze alle leicht oxydiert, wodurch die Deutung der Versuchsergebnisse doch recht erschwert wird. Leider hat sich nun aber gezeigt, dass die anorganischen Schütze dafür die noch viel lästigere Eigenschaft haben, erheblich giftig zu sein.

Borsäure.

Bei Durchsicht der Literatur über Borsäure kommt man zu der Überzeugung, dass dieser Stoff doch bedeutend giftiger ist, wie man in der Regel annimmt. In dem Mechanismus der Wirkung scheint sie eine gewisse Ähnlichkeit mit arseniger Säure zu haben, nur dass die tötende Dosis eben unvergleichlich viel höher liegt[1]). Jedenfalls verhält sie sich, wie arsenige Säure, stark organodepositorisch und scheint auch, wie diese, sich gerade in den stark eisenhaltigen Organen (Leber, Niere, Herz) mit Vorliebe anzuhäufen.

Unsere Versuche sprechen durchaus in demselben Sinne: In stark saurer Lösung ist sie wenig giftig, macht sich aber in schwach saurer und schwach alkalischer Lösung bei einem Gehalte der Lösung von 1% doch recht bemerkbar, relativ am giftigsten scheint sie in schwach saurer Lösung zu sein.

---

[1]) Vgl. Kobert, Handbuch der Intoxikationen **2**, 63 (1906).

Arsenige Säure.

Ganz ähnlich wie Borsäure verhält sich auch die arsenige Säure, nur dass ihre Giftigkeit ganz im allgemeinen viel grösser ist. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich, ist sie in dem ganzen untersuchten Konzentrationsintervalle ein Gift, ja hier liegt sogar einer der seltenen Fälle vor, bei

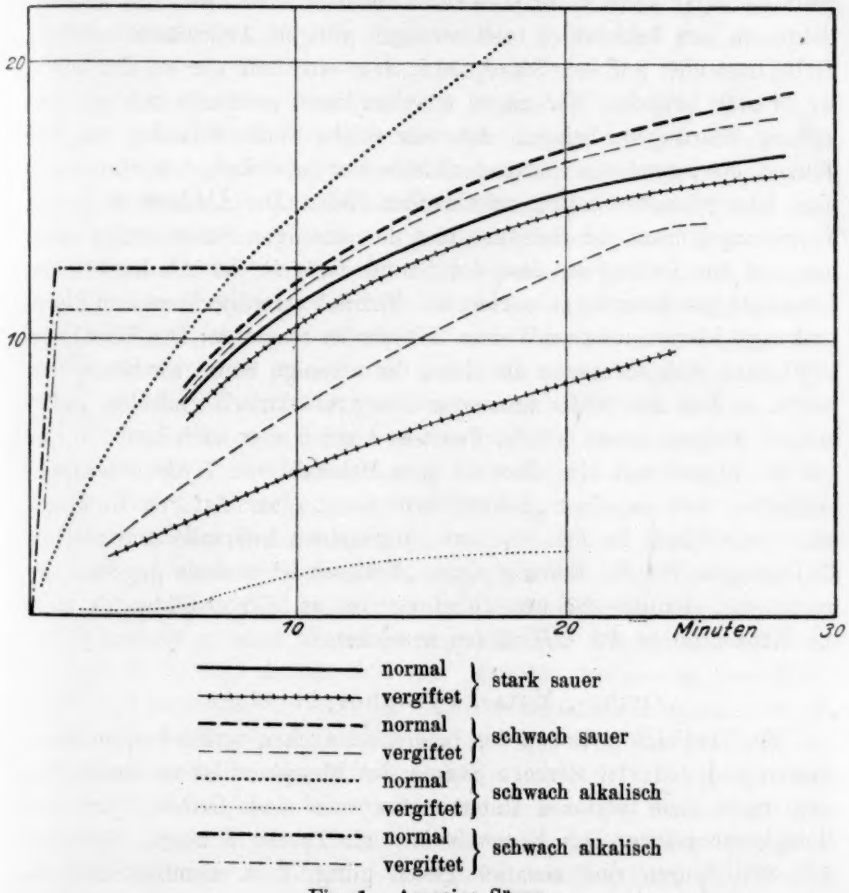


Fig. 1. Arsenige Säure.

denen man sogar noch in stark alkalischer Lösung mit einiger Sicherheit von einer Vergiftung sprechen kann. Sieht man sich aber das in der Tabelle 2[1]) niedergelegte Material durch, so zeigt sich, dass ihre Giftigkeit in hohem Grade von der Konzentration der H'-Ionen abhängt: Sie steigt mit abnehmender Konzentration der H'-Ionen und erreicht für die als „schwach alkalisch" bezeichnete Lösung ein Maximum.

[1]) Wie S. 416 bemerkt, sind die Tabellen bei der Redaktion hinterlegt.

Ausserdem ist noch zu bemerken, dass sich eine mit arseniger Säure vergiftete Lösung zu „erholen“ scheint: Alle vergifteten Kurven sind gestreckter als die unvergifteten: ein schädigender Einfluss nimmt als Funktion der Zeit ab. Besonders deutlich kann man bei der ..... Kurve eine Erholung konstatieren: Eine kurze Strecke läuft sie sogar konvex zur T-Axe. Zweifellos wird dabei die arsenige Säure zu der bekanntlich viel weniger giftigen Arsensäure oxydiert. Stellt man sich auf den Standpunkt, dass ein Stoff nur an der Stelle, wo er sich befindet, Wirkungen ausüben kann, so würde das, auf Vergiftung übertragen, heissen, dass nur solche Stoffe einander vergiften können, die irgend wie chemisch aufeinander einwirken, d. h. mindestens eine Adsorptionsverbindung miteinander bilden. Die Ähnlichkeit in den Vergiftungskurven der Borsäure und der arsenigen Säure bringt einen nun auf den Gedanken, dass der Grund dafür in der Ähnlichkeit der Dissociationskonstanten zu suchen ist. Nämlich arsenige Säure und Eisenhydroxyd können auf zwei Weisen miteinander reagieren: Das Eisenhydroxyd kann sich sozusagen als Base, die arsenige Säure als Säure verhalten, so dass also beides zusammen eine Art elektrisch-neutralen, „salz“-artigen Körpers geben würde. Zweitens können aber auch beide Körper auf die Eigenschaft hin, dass sie eine Mehrzahl von Hydroxylgruppen enthalten, sich zu einer „Schutz“verbindung, einer Art von Komplexsäure vereinigen. In dem von uns untersuchten Intervalle sind nun die Bedingungen für die Bildung eines „Kollosalzes“ niemals gegeben, dagegen wird sich die „Schutzverbindung“ um so leichter bilden, je mehr die Konzentration der OH'-Ionen anwächst.

Ortho-, Meta-, Pyrophosphorsäure.

Ein Vergleich zwischen den beiden schwachen vorhin besprochenen Säuren und den viel stärkern Säuren des Phosphors ist in dieser Hinsicht nicht ohne Interesse. Untersucht worden sind: Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure. Das Ergebnis ist, wie Tabelle 3 zeigt, folgendes: Alle drei Säuren sind ziemlich gleich giftig, d. h. ziemlich schwach. Ein deutliches Maximum besitzt die Vergiftungskurve nicht.

Nach unserer Ansicht ist nun diese Tatsache, dass hier die H'-Konzentration von geringem Einfluss auf die Giftigkeit ist, so zu erklären, dass die Verbindungen des Eisens mit den Säuren des Phosphors ausgesprochenern „Salz“charakter haben, wie die mit Arsen- oder Borsäure. Ebenso, wie durch Säure, werden sie auch durch Alkali aufgespalten. Sehr deutlich sieht man das an folgendem: Während eine Glycerin-Eisenlösung um so farbloser wird, je mehr Alkali man zu ihr hinzufügt,

zeigt eine Eisen-, Pyro- oder Metaphosphatlösung das entgegengesetzte Verhalten. Setzt man zu einer Natriumpyro- oder Metaphosphatlösung, die gegen Phenolphthalein alkalisch reagiert, Eisenchloridlösung, so löst sich der schwach gelbliche Niederschlag, der zunächst ausfällt, immer wieder auf, so lange, wie die Lösung noch eine Spur alkalisch ist. Setzt man nun dazu einen Tropfen starken Alkalis, so wird die Lösung dunkelrotbraun. Das Alkali bemächtigt sich der Phosphorsäure, und das komplex gebundene Eisenhydroxyd wird frei. Noch erheblich empfindlicher in dieser Beziehung ist Orthophosphorsäure. Hier muss man mit grosser Vorsicht und ziemlich verdünntem Ammoniak operieren, um noch eine Alkalilöslichkeit des Eisenorthophosphats nachweisen zu können. Umgekehrt sind bekanntlich Eisenphosphorsäureniederschläge schon bei ziemlich niedriger Konzentration einer schwachen Säure löslich.

Nimmt man nun dazu, dass unsere sogenannte „stark sauere Lösung" nach dem gewöhnlichen chemisehen Sprachgebrauch eine recht schwach sauere Lösung, d. h. etwa 0·01 H-norm. ist, so könnte man wohl denken, dass in dem ganzen von uns untersuchten Intervalle eine Reaktion zwischen Eisen und den Säuren des Phosphors möglich, d. h. kein ausgesprochenes Maximum der Giftwirkung zu erwarten ist. Zwar tritt ja in der stark sauern Lösung beim Zusatz einer kleinen Menge Phosphat kein Niederschlag auf, aber selbst hier können wir, wenigstens bei der Orthophosphorsäure zeigen, dass sich Eisen, Wasserstoffsuperoxyd und Phosphorsäure irgendwie gegenseitig beeinflussen müssen. Wir haben dazu die Ausfällung der Phosphorsäure als Phosphor-Molybdänsäure in stark saurer Lösung benutzt. Der Ausfall tritt hier bekanntlich in sehr kurzer Zeit ein. Enthält die Lösung aber Ferrichlorid, so kann sich die Bildung des Niederschlags bis zu einer Stunde verzögern. Noch stärker ist die Verzögerung in einem Gemische aus Ferrichlorid und Wasserstoffsuperoxyd, was unzweifefhaft auf Rechnung des Wasserstoffsuperoxyds zu setzen ist, denn reines Wasserstoffsuperoxyd hat gleichfalls sehr stark fällungshemmende Wirkung.

Anhangsweise mag hier noch bemerkt werden, dass sich Wasser, in dem gelber Phosphor längere Zeit gelegen hatte, sich als nicht merklich giftig erwies, wie Tabelle 4 zeigt.

Als Resultat der Versuche mit diesen fünf Substanzen ergibt sich, dass sie als „Schütze", d. h. in einigermassen hoher Konzentration allesamt ungeeignet sind. Sie sind dafür doch wohl zu giftig. Als Eisengift im Blut kommt nur arsenige Säure in Betracht, die andern vier sind dazu zu wenig giftig, trotzdem sie die zweite nötige Eigenschaft, nämlich sich an das Eisen in der Nähe des Neutralitätspunkts zu verankern, besitzen.

b) Metallgifte.

Wir haben im vorigen Abschnitte die Einwirkung einiger „Schütze" auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds durch Eisensalze besprochen. Hier wollen wir einige Angaben über die Wirkung schützbarer Substanzen, d. h. von Metallhydroxyden machen.

Genauer untersucht haben wir aus einem Grunde, den der Leser später kennen lernen wird, das Sublimat, die Resultate zeigt Tabelle 5.

Das Sublimat ist überhaupt kein Eisengift: In stark saurer Lösung ist es ohne Wirkung, in schwach saurer könnte man vielleicht schon von einer schwachen Beschleunigungswirkung sprechen, die in schwach alkalischer sehr deutlich auftritt.

Dieses Resultat erscheint auf den ersten Blick etwas überraschend, ist aber bei näherer Überlegung selbstverständlich. Nämlich Quecksilberoxyd ist genau so gut wie das Eisenoxyd befähigt, unter der Einwirkung von Glycerin negative Hydrosole zu bilden. Diese sind — je nachdem — gelbe oder rote Flüssigkeiten, die aber, wie einem schon das Auge sagt, viel inhomogener sind, wie die negativen Hydrosole des Eisens. Interessant sind namentlich die gelben Hydrosole wegen ihrer grossen Lichtempfindlichkeit. Es genügt, ein damit gefülltes Reagensglas einen Bruchteil einer Sekunde dem direkten Sonnenlichte auszusetzen, um die ganze Flüssigkeit sofort grünlichgrau (durch Abscheidung von metallischem Quecksilber) zu färben. Nun reduziert bekanntlich auch H_2O_2 Hg" in alkalischer Lösung zu Hg. Da nun bekanntlich metallisches Quecksilber in alkalischer Lösung ein guter Beschleuniger ist, so ist dadurch der oben berichtete Befund aufgeklärt.

Ausserdem zeigt sich hier ein gewisser Parallelismus in der Wirkung von Licht und Wasserstoffsuperoxyd. Dieser Parallelismus ist häufiger zu beobachten; man denke nur an die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds zu gewissen photographischen Prozessen. Nach unserer Meinung liegt hier kein Zufall, sondern ein Kausalkonnex vor, über den wir vielleicht in einiger Zeit näheres berichten werden.

Sublimat ist also, wie wir gesehen haben, kein Eisengift. Seine desinfizierenden Wirkungen werden ja wohl auch eher darauf beruhen, dass es ein sehr gutes Fällungsmittel für Kolloide ist, was vielleicht wieder mit seiner leichten Hydrolysierbarkeit zusammen hängen mag.

Ganz ähnlich verhält sich nach unsern Erfahrungen auch Kupfer. Kupferoxyd oder besser -superoxyd hat ja in alkalischer Lösung die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen.

c) Gifte der Schwefelgruppe.

Unsere Versuche über die Gifte der Schwefelgruppe gruppieren sich um die Frage nach der Giftwirkung des Schwefelwasserstoffs. Dieser ist deswegen für uns interessant, weil wir mit einiger Bestimmtheit annehmen können, dass er auch im Hämoglobin am Eisen angreift. Näher begründen können wir diese Ansicht aber erst in dem von den Streifen des Hämoglobins handelnden Teile dieser Arbeit.

Das Ergebnis der Versuche ist folgendes: Schwefelwassertoff ist schon ein ziemlich starkes Eisengift: Wie Tabelle 6 zeigt, ist er in stark saurer Lösung ungiftig, beginnt in schwach saurer zu vergiften, scheint aber in schwach alkalischer Lösung noch etwa zehnmal giftiger zu sein.

Nach diesen Versuchen ist Schwefelwasserstoff sowohl nach der Lage seines Giftigkeitsmaximums wie nach dem Betrage seiner Giftigkeit — er macht sich noch in der Verdünnung 10^{-3}-norm. bemerklich — sehr wohl als Blutgift in Frage.

Es liegt hier der Gedanke nahe, die Lage des Giftigkeitsmaximums durch die Bildung von Schwefeleisen zu erklären. Schwefeleisen ist in einigermassen stark saurer Lösung nicht mehr beständig. Dagegen kann in einer so schwach sauern Lösung, wie die unserige ist, doch sich vielleicht etwas davon bilden. Leitet man nämlich durch eine „schwach saure“ Lösung Schwefelwasserstoff, so wird die Lösung selbst zwar nicht schwarz — sie wird höchstens durch abgeschiedenen Schwefel noch etwas trüber —, wohl aber die von den Schwefelwasserstoffblasen hochgeschleuderten Flüssigkeitströpfchen. Aber diese Erklärung befriedigt uns nicht recht: Einmal muss augenscheinlich in schwach saurer Lösung die Konzentration des Schwefelwasserstoffs eine recht hohe sein, ehe es zu wirklicher Schwefeleisenbildung kommen kann, und zweitens ist fast undenkbar, dass die Spur Schwefelwasserstoff nicht sofort verbrannt werden sollte.

Wir haben uns also gefragt: Kommt nicht hier eher ein Oxydationsprodukt als Gift in Frage?

Bekanntlich oxydiert eine Eisenchloridlösung den Schwefelwasserstoff zum Schwefel; enthält sie noch Wasserstoffsuperoxyd, so wird dieser Schwefel beim Erwärmen bis zur Schwefelsäure verbrannt. In schwach saurer Lösung tritt als Oxydationsprodukt neben Schwefelsäure auch schon schweflige Säure auf, in schwach alkalischer Lösung überwiegt durchaus die Menge der schwefligen Säure. Dieses Verhalten ist in gewissem Grade zu erwarten. In saurer Lösung geht die Reaktion

in der Richtung, die die wenigsten $H^{\cdot}$ liefert (also zur Schwefelsäure), in alkalischer dagegen umgekehrt zur der relativ sauerstoffarmen schwefligen Säure. Ähnlichen Erscheinungen werden wir übrigens noch oft begegnen.

In einer schwach alkalischen Lösung geht also, wie wir gesehen haben, die Oxydation nicht so weit wie in einer sauren. Ausserdem geht sie auch nicht so glatt. Besonders hübsch kann man das mit einer stark alkalischen Lösung zeigen. Hier ist die Konzentration des S'' durch die starke Kalilauge schon recht weit zurückgedrängt, und es ist daher für Reaktionen nicht leicht disponibel. Wenn man zu einer solchen Lösung steigende Mengen Schwefelammonium zusetzt, so muss erst eine bestimmte Konzentration erreicht werden, ehe die Lösung grün oder schwarz wird. Setzt man nun Wasserstoffsuperoxyd zu, so wird das Schwefeleisen oxydiert, die Lösung färbt sich heller und wird schliesslich ziemlich farblos. Wenn man aber jetzt denken wollte, dass nun wirklich aller Schwefel oxydiert ist, so würde man sich sehr irren: Man braucht bloss die Alkalität zu verringern, d. h. einige Tropfen Salzsäure zuzusetzen, dann wird sie wieder schwarz. Denn für schwächer alkalische Lösungen liegt der Färbungsschwellenwert bei einer niedrigern Konzentration von S''.

Ebenso wie die Färbung alkalireversibel ist, ist sie auch temperaturreversibel. Auch das Eisen im Hämoglobin muss ganz ähnliche Prozesse durchmachen, wie man an der Alkali- und Temperaturreversibilität der Streifen sehen kann. Wir kommen darauf noch ausführlicher im dritten Teile unserer Arbeit zurück, hielten hier aber eine kurze Erwähnung für nützlich.

Also eine farblose negative Eisenlösung kann trotzdem ganz gut S'' enthalten. Der analytische Nachweis des Schwefelwasserstoffs in einer mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten Lösung ist nicht ganz einfach. Denn wie wir vorhin gesehen haben, liefert der oxydierte Schwefelwasserstoff schweflige Säure, die beim Ansäuern den Schwefelwasserstoff reduzieren kann, und ausserdem verhindert das Glycerin bei geringen Konzentrationen von Schwefelwasserstoff und Säure das Ausfallen von Schwefelblei. Jedoch kann man, wenn man schnell arbeitet, mit Bleipapier zeigen, dass eine solche Lösung auch nach Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd noch Schwefelwasserstoff enthält.

Da nun die vergifteten Lösungen sehr viel weniger S'' enthalten wie die, mit denen eben experimentiert worden ist, so ist es sehr wahrscheinlich, dass in schwach saurer Lösung der Schwefelwasserstoff sofort oxydiert wird. In schwach alkalischer Lösung auch, doch ist es

hier immerhin denkbar, dass etwas wenigstens davon bestehen bleibt. Das passt aber gar nicht zu der Tatsache, dass auch schwach saure Lösungen vergiftet sind.

Man denkt nun natürlich an ein Oxydationsprodukt und speziell an schweflige Säure, die ja ein bekanntes Desinfiziens ist. Hiermit scheinen auch die über die Oxydation des Schwefelwasserstoffs beobachteten Tatsachen ganz gut übereinzustimmen: In saurer Lösung entsteht die ungiftige Schwefelsäure, mit fallender $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration immer mehr giftiges SO_3''. Leider aber ist schweflige Säure, wie Tabelle 7 zeigt, kein Eisengift.

Nun bleibt als der einzige Stoff, der noch ernstlich in Betracht kommt, kolloider Schwefel übrig, der, vielleicht sich als Flüssigkeit abscheidend, mit seinen feinen Häutchen die beschleunigenden Partikel überziehen kann. In den sauren Lösungen wird er dann bald oxydiert, in den andern hält er sich länger. Nun kann man das experimentell nicht etwa durch einen Zusatz von kolloidem Schwefel nachahmen, weil dann der wichtige Vorgang der Abscheidung wegfällt. Wir arbeiteten also lieber mit Natriumthiosulfat.

Wie wir in unserer ersten Arbeit gezeigt haben, tritt beim Zusatz von Natriumthiosulfat zu einer sauern Eisenlösung vorübergehend ein violetter Körper auf, der wahrscheinlich der eigentliche Beschleuniger in sauern Lösungen ist. Folglich müsste eigentlich Natriumthiosulfat ein Beschleuniger sein. Aber das Natriumtetrathionat, was sich dabei bildet, ist unbeständig und zerfällt unter Schwefelabscheidung. In schwächer sauren Lösungen tritt diese Reaktion, wie bekannt, nicht so leicht ein, noch weniger in alkalischen Lösungen. In diesen kann man, selbst wenn man Wassertoffsuperoxyd zugesetzt hat, noch immer Thiosulfat nachweisen. Denn eine angesäuerte Eisenchloridlösung, in die man das Gemisch nach Beendigung der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds eingiesst, färbt sich sofort intensiv violett.

Danach sollte man, wenn der kolloide Schwefel nicht giftig ist, in saurer Lösung eine Beschleunigung erwarten. Ist er aber giftig, genau das Gegenteil. Wie nun Tabelle 8 zeigt, ist aber Thiosulfat in stark saurer Lösung sogar enorm giftig. Nach Tabelle 8, Versuch 3, kann sich aber eine damit vergiftete Lösung wieder erholen. Da aber gleichzeitig die weissliche Trübung zu verschwinden beginnt, so muss die „Erholung" auf Rechnung davon gesetzt werden, dass der Schwefel oxydiert wird. In schwach saurer Lösung ist die Vergiftung noch deutlich, in schwach alkalischer kaum mehr zu erkennen. Mit dieser Lage des Giftigkeitsmaximums stimmt gut überein, dass Thiosulfat für das fast neutrale

Blut kein Gift ist. Es wird sogar gelegentlich in der Breslauer Hautklinik als Gegenmittel injiziert.

Nach diesen Versuchen erscheint es uns als nicht unwahrscheinlich, dass die Giftwirkung, die Schwefelwasserstoff gegen Eisensalzlösungen in der Nähe des Neutralitätspunkts ausübt, durch die Abscheidung von kolloidem Schwefel hervorgerufen wird.

d) Stickstoffgifte.

Ebenso, wie vorhin der Schwefelwasserstoff, steht jetzt bei den Stickstoffgiften das Hydrazin im Mittelpunkte des Interesses. Hydrazin oder Phenylhydrazin gehört nach den Versuchen von Levin zu den wenigen Blutgiften, bei denen man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass sie wirklich am Eisen im Hämoglobin angreifen. Levin fand nämlich[1]), dass sich aus dem Blute von mit Phenylhydrazin vergifteten Tieren eine grüne Substanz gewinnen lässt. Nun lässt es sich mit Leichtigkeit zeigen, dass sich aus mit Hydrazin behandelter Eisenchloridlösung durch Umladung grüne geschützte alkalische Hydrosole erhalten lassen.

Gerade aber aus diesem Grunde sollte man erwarten, dass Phenylhydrazin in saurer Lösung kein Gift, sondern ein Beschleuniger ist. Da Hydrazin ein Reduktionsmittel ist, so sollte der Beschleuniger, der, wie wir früher gezeigt haben, eine Zwischenstufe zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu sein scheint, sich in höherer Konzentration bilden. Der Versuch ergibt aber das Gegenteil (Fig. 2). Phenylhydrazin ist in saurer Lösung stark giftig. Sinkt die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration aber unter den Neutralitätspunkt, so nimmt seine Giftigkeit sehr stark ab (vgl. Tabelle 9).

Das Phenylhydrazin wird sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung sehr stark angegriffen. Ein negatives Hydrosol, dem man Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, entwickelt aus dem Phenylhydrazin ein brennbares Gas, das, weil mit Sauerstoff gemischt, beim Berühren mit dem glimmenden Span gelegentlich detoniert. Die Lösung aber färbt sich bei längerm Stehen ziegelrot und lässt ein gelbbraunes, kristallinisches Pulver ausfallen. Der gelbbraune Bodenkörper ist nichts weiter, als der ungelöste Farbstoff, denn er lässt sich durch Behandeln mit grösserer Menge von Lauge gleichfalls mit roter Farbe in Lösung bringen. Uns interessierte dieser Farbstoff wesentlich aus zwei Gründen, einmal wegen seines Adsorptionsvermögens: Er hat keine scharfen Streifen, ist aber in einiger Konzentration spektral rein rot, und zweitens weil er eisenhaltig ist. Fällt man nämlich das Eisen als Sulfid aus, so

[1]) Compt. rend. **133**, 599 (1901).

wird der Farbstoff gleichfalls zerstört. Durch Ansäuern wird der Farbstoff gelb gefärbt und wahrscheinlich unter Gasentwicklung zerstört. Näher sind wir hierauf nicht eingegangen, weil uns das von unserm Ziele weggeführt hätte.

In saurer Lösung aber wird das Phenylhydrazin wohl sicher viel stärker angegriffen — wir haben unter den Produkten sogar Oxalsäure nachweisen können. Da nun die Vergiftungskurve des Phenylhydrazins,

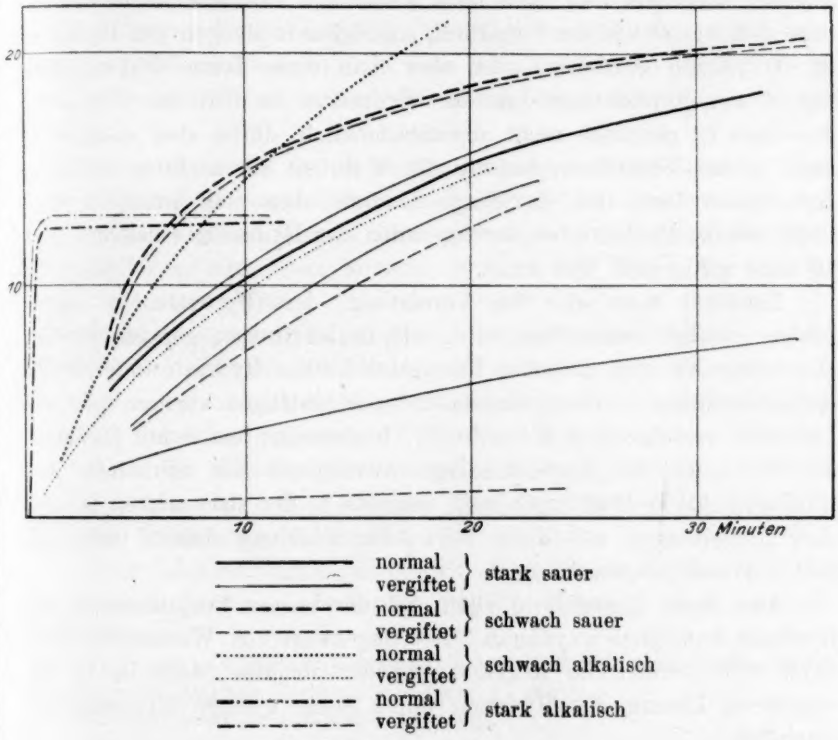


Fig. 2. Phenylhydrazin.

wie wir später sehen werden, einige Ähnlichkeit mit der Vergiftungskurve eines Phenols hat, so schien es uns nicht undenkbar, dass hier ein Fall von Phenolvergiftung vorliegen könnte.

Deswegen setzten wir die Versuche mit reinem Hydrazinchlorid fort. Zu unserer Überraschung verhielt sich dieses genau so, wie Phenylhydrazin, d. h. es ist vielleicht nicht ganz so giftig, dafür aber fällt seine Giftigkeit mit fallender Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen eher etwas schroffer ab (vgl. Tabelle 9).

Diesen Befund wenigstens einigermassen aufzuklären, hat uns viel

Mühe gekostet. Nämlich Hydrazin ist ein leicht oxydabler Körper und müsste gerade in saurer Lösung nach allen unsern Erfahrungen leicht oxydiert werden. Nun ist aber gerade in saurer Lösung seine Giftwirkung am stärksten. Wir stehen also vor einem Widerspruch, der sich nur auf zweierlei Weise aufklären kann: Entweder kann man annehmen, dass gerade die starke Einwirkung in saurer Lösung ein Zeichen dafür ist, dass hier die Affinität zwischen den Stoffen am grössten ist, wobei man dann noch weiter die Annahme machen muss, dass sich irgend wie zur Vergiftung ausreichende Mengen von Hydrazin der Oxydation entziehen, oder aber man muss daran denken, dass irgend ein Oxydationsprodukt des Hydrazins das Gift ist. Die erste Annahme ist chemisch recht unwahrscheinlich, dürfte aber doch wohl nach unsern Versuchsergebnissen der Wahrheit am nächsten kommen. Entscheiden lässt sich die Frage dadurch, dass man einerseits feststellt, welche Produkte bei der Oxydation des Hydrazins entstehen, und ob diese giftig sind oder nicht.

Zunächst muss also die Vermutung, dass Hydrazin in saurer Lösung stärker angegriffen wird, wie in alkalischer, geprüft werden. Das haben wir nun, da schon Eisenchlorid allein Hydrazin unter Stickstoffentwicklung oxydiert, einfach dadurch bestätigen können, dass wir Lösungen verschiedener $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentration mit Hydrazin mischten und die Entwicklungsgeschwindigkeit des Stickstoffs bestimmten. Als Resultat ergab sich, dass nur in der stark sauren Lösung eine einigermassen erhebliche Stickstoffentwicklung eintritt, und auch dort nur sehr langsam[1]).

Also kann Eisenchlorid allein bei der kurzen Versuchsdauer das Hydrazin unmöglich oxydieren. Bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd wird freilich die Reaktion schneller ablaufen, doch ist in der vergifteten Lösung das Hydrazin durch seine geringe Konzentration geschützt.

Da nun aber gerade in der sauren Lösung, die nach allem am

[1]) Anmerkung I. Es werden fünf Eisenlösungen hergestellt:

1. 20 ccm Eisenchlorid 1·6-norm. Cl + 30 ccm Wasser,
2. 20 ccm Eisenchloridlösung 1·6-norm. Cl + 30 ccm 1-norm. Natronlauge,
3. 20 ccm Eisenchloridlösung 1·6-norm. Cl + 5 ccm Glycerin + 30 ccm 1-norm. Natronlauge,
4. 20 ccm Eisenchloridlösung 1·4-norm. Cl + 5 ccm Glycerin + 30 ccm 1-norm. Natronlauge,
5. 20 ccm Eisenchloridlösung 1·4-norm. Cl + 5 ccm Glycerin + 30 ccm 5-norm. Natronlauge.

Von diesen werden zum Versuch verwandt: von 1 und 2 je 20, von 3, 4

wenigsten Hydrazin enthalten kann, die Vergiftung am stärksten ist, so denkt man doch, dass das eigentliche Gift ein Oxydationsprodukt wäre.

Um die Frage zu entscheiden, haben wir bei allen in Betracht kommenden Stoffen festgestellt, ob sie Eisengifte sind, und ob sie sich bei Oxydation von Hydrazin in saurer Lösung in erheblicher Menge bilden. Da nämlich zur Vergiftung einer Lösung schon sehr wenig Hydrazin genügt, so muss das Gift ein Hauptprodukt der Oxydation sein: Eisensalzlösungen lassen sich nicht durch einen kleinen Bruchteil einer winzigen Menge vergiften. Folglich braucht man die konzentriertern Hydrazinlösungen, die man oxydiert, nicht auf Körper zu untersuchen, die sich spurenweise bilden, was die Aufgabe sehr erleichtert.

Man denkt zuerst an die beiden notorischen Gifte, salpetrige Säure oder Stickstoff-Wasserstoffsäure. Salpetrige Säure scheidet sofort aus. Wir haben erstens niemals ihre Anwesenheit in saurer oxydierter Hydrazinlösung nachweisen können; zweitens sind Nitrite, wie Tabelle 9 zeigt, keine Eisengifte.

Auch Stickstoff-Wasserstoffsäure scheint sich nicht zu bilden. Proben einer Hydrazinsulfatlösung, die man mit Hilfe einer schwachsauren Ferriammoniumsulfatlösung, durch steigenden Permanganatzusatz oxydiert, geben mit Silbernitrat keine Trübung. Ausserdem hätten wir bei den vielen Hunderten von Versuchen wenigstens einmal die bekannte Rotfärbung, die Eisensalze durch Stickstoff—Wasserstoffsäure erfahren, beobachten müssen.

Mehr Schwierigkeiten hat uns das Hydroxylamin gemacht: Hydroxylamin ist nämlich, wie Tabelle 12, Fig. 3 und 4 zeigt, zweifellos

---

und 5 je 22 ccm. Zu jeder Portion werden 10 ccm durch Natronlauge gegen Lackmus neutralisiertes Hydrazin Dichlorid 0·47-norm. *Cl* gesetzt.

Gemessen wird die entwendete Gasmenge.

Die Lösungen entwickeln:

I		II		III		IV		V	
t	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	0·7	13	0	13	0	13	0	13	0
124	1·8	124	0	124	0	124	0	124	0

Bei tagelangem Stehen beginnen auch die andern Lösungen, Gas zu entwickeln, und zwar scheint II auf die Dauer I einzuholen, die IV und V bleiben weit zurück. 2·4 Milligrammole Hydrazin sollten theoretisch bei völliger Oxydation zu Stickstoff über 50 ccm Stickstoff entwickeln. Tatsächlich aber, wie wir sehen werden, etwa die Hälfte davon, da auch NH_3 gebildet wird. Davon werden innerhalb zwei Stunden $^1/_{10}$ entwickelt, d. h. die Reaktion geht recht langsam vor sich.

unter allen Umständen sehr giftig. Freilich, wenn man sich die beiden Kurvenblätter nur flüchtig ansieht, so scheint genau das Gegenteil richtig zu sein. Denn sowohl bei schwachsaurer, wie bei starksaurer Lösung laufen die Kurven der vergifteten Lösungen zunächst

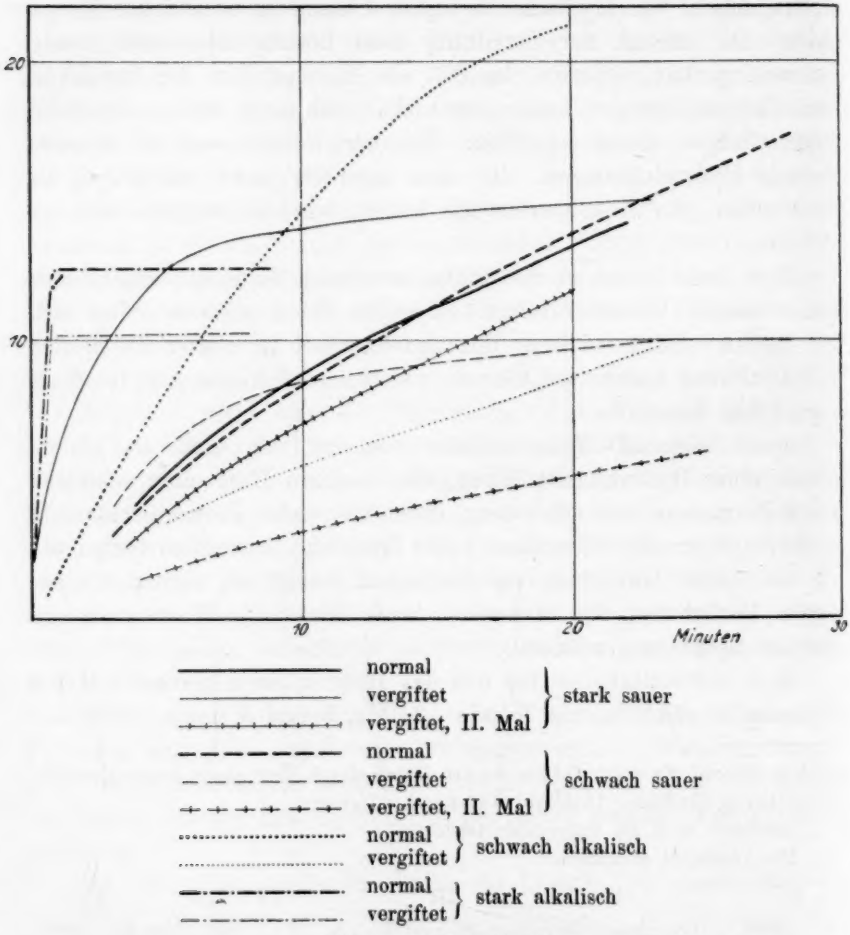


Fig. 3. Hydroxylamin.

über der normalen. Erst in schwach alkalischer Lösung zeigt sich die Vergiftung schon auf den ersten Blick. Sieht man aber etwas genauer zu, so zeigt sich, dass die Lösungen, welche zuerst beschleunigt haben, später vollkommen gelähmt sind. Ja nicht einmal, nachdem sich die erste Portion Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung zersetzt hat, haben sich die Lösungen erholt (+ + + + + +), sondern sie zeigen sich jetzt sofort, und zwar ziemlich stark vergiftet.

Hier sind dieselben Erklärungsmöglichkeiten wie beim Hydrazin gegeben: Ein giftiges Oxydationsprodukt oder ein sich der Oxydation entziehender Rest von Hydroxylamin. Da nun aber (vgl. die in der Anmerkung II wiedergegebenen Versuche) Hydroxylamin schon bei Zimmertemperatur in starksaurer Lösung am stärksten und viel schneller zersetzt wird, wie Hydrazin, die Vergiftung aber um so schneller eintritt, je geringer die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration ist, d. h. je ungünstiger die Bedingungen für die Bildung eines Oxydationsprodukts liegen, so hat dieses sofort die Wahrscheinlichkeit für sich.

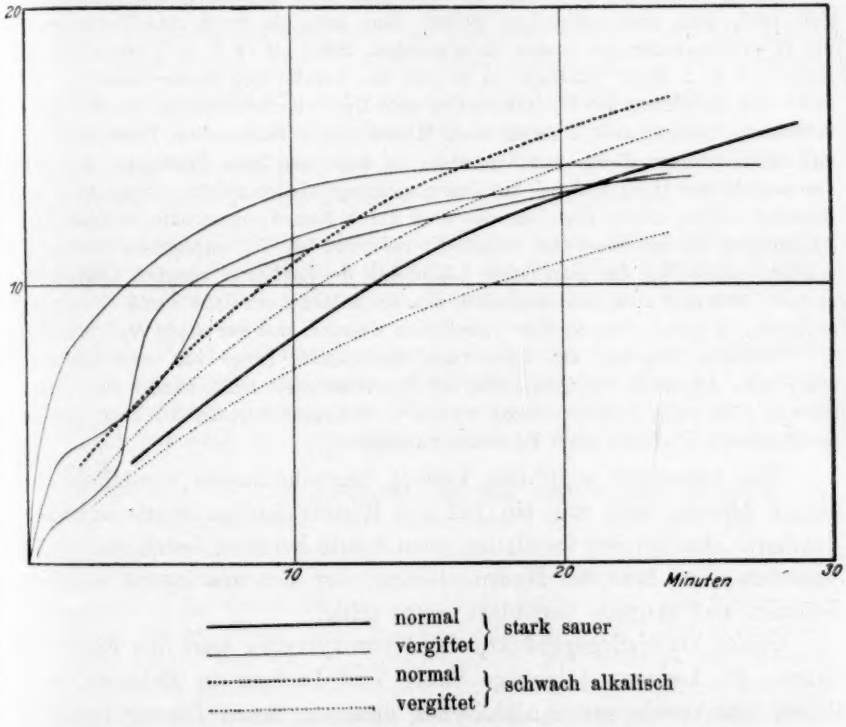


Fig. 4. Hydroxylamin.

Anmerkung II. Es werden fünf Eisenlösungen hergestellt:

1. 20 ccm Eisenchloridlösung 1·6-norm. + 30 ccm Wasser,
2. 20 ccm Eisenchloridlösung 1·6-norm. + 30 ccm 1-norm. Natronlauge,
3. 20 ccm Eisenchloridlösung 1·6-norm. + 5 ccm Glycerin + 30 ccm 1-norm. Natronlauge,
4. 20 ccm Eisenchloridlösung 1·4-norm. + 5 ccm Glycerin + 30 ccm 1-norm. Natronlauge,
5. 20 ccm Eisenchloridlösung 1·4-norm. + 5 ccm Glycerin + 30 ccm 5-norm. Natronlauge.

Von diesen werden zum Versuch verwandt: von 1 und 2 je 20, von 3, 4 und 5 je 22 ccm. Zu jeder Portion werden je 5 ccm, durch Natronlauge gegen Phenolphtalein neutralisiertes Hydroxylamin 0·49-norm. gesetzt.

Die Lösungen entwickeln:

I		II		III		IV		V	
t	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	2·8	3	0	3	0	2	0	2	0
13	3·5	12	0	11	0	10	0	10	0
23	4·0	22	0·2	21	0	21	0·1	20	0·2

Das entwickelte Gas ist zweifellos Lachgas. Die Gasentwicklung verlangsamt sich bald, geht aber wochenlang weiter. Man kann sie durch eine Veränderung der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration wieder etwas anregen. Setzt man z. B. zu 1 etwas Natronlauge und zu 2 etwas Salzsäure zu, so geht die Entwicklung wieder schneller. Da durch die Zerstörung des Hydroxylamins eine Base verschwindet, so entsteht freie Salzsäure. Versetzt man z. B. ein nach Muster von 2 hergestelltes Eisenhydroxyd mit einer grössern Menge von Hydrazin, so sieht man beim Erwärmen, wie sich das ausgefallene Hydroxyd bei der Gasentwicklung wieder auflöst. Dann geht die Reaktion wieder träger, man kann sie aber durch Natronlaugezusätze abermals beschleunigen, bis das Eisen fast vollständig reduziert ist. Die angegebene Versuchsordnung scheint bei der erheblichen Löslichkeit des Lachgases ziemlich bedenklich zu sein. Man darf aber nicht vergessen, dass die Kolben nur relativ wenig Flüssigkeit enthalten, so dass in dem darüber befindlichen Gasraum sich nur wenig N_2O befindet.

Weiteres Eingehen auf diese recht verwickelten Dinge war, weil uns gasanalytische Apparatur für Quecksilber als Sperrflüssigkeit fehlt, aussichtslos. Ausgekocht dürfen die Lösungen nicht werden[1]). Deswegen mussten wir auch gewisse gasanalytische Versuche beim Hydrazin unterlassen.

Man muss sich wohl den Verlauf folgendermassen vorstellen: In saurer Lösung wird nur ein Teil des Hydroxylamins relativ schwach oxydiert. Das bei der Oxydation entstehende Ferroion beschleunigt die Reaktion. Der Rest des Hydroxylamins, der sich aus irgend welchen Gründen nur langsam verändert, wirkt giftig.

Giftige Oxydationsprodukte des Hydroxylamins sind uns nicht bekannt. Es kommen salpetrige Säure und Lachgas in Betracht, von denen jene vorwiegend in alkalischer, dieses in saurer Lösung entsteht. Nun wissen wir aber von jener nach Tabelle 11, dass sie kein Gift ist; bei dieser zeigt Tabelle 13 dasselbe. Hier wollen wir noch auf einen Punkt aufmerksam machen. Die Anfangswerte der Kurven liegen häufig so unregelmässig, dass sie sich nicht zu einem Kurvenzug vereinigen lassen. Vgl. Fig. 4. Ob ein Versuchsfehler oder durch periodische Vorgänge bei der Abscheidung des Lachgases die Erscheinung hervorrufen, wollen wir dahin gestellt sein lassen.

[1]) Vgl. H. W. Fischer u. E. Brieger, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 588 bis 591 (1912).

Das Ergebnis der Versuche ist jedenfalls, dass Hydroxylamin giftig genug ist. Wenn es sich aus Hydrazin durch Oxydation bildete, liessen sich damit doch wohl die Tatsachen erklären, wenn auch die Hydrazinvergiftung in ihrem Charakter viele Züge aufweist (Lage des Maximums der sofortigen Giftwirkung, primäre Beschleunigung, keine Erholung), die schlecht in das Bild einer Hydrazinvergiftung hineinpassen.

Aber die Frage ist: Bildet sich das Hydroxylamin bei der Oxydation von Hydrazin in saurer Lösung überhaupt? Darauf müssen wir aber mit Nein antworten.

Wir haben selber eine Zeitlang an die Bildung von Hydroxylamin aus Hydrazin geglaubt, aber ein genaueres Studium der Oxydation, die das Hydrazin in saurer Lösung unter dem Einflusse verschiedener Oxydationsmittel erfährt, hat uns von dem Gegenteil überzeugt. Am geeignetsten dazu ist Permanganat, Bichromat wirkt in der Kälte nur langsam ein, während man bei Ferrisalzen kochen muss, um dann das entstandene Ferrosalz mit Permanganat zurückzutitrieren.

Anmerkung III. Das Oxydationsmittel ist stets 0·1 $O_{1/2}$-norm. und das Hydrazin in ca. 1 *Cl*-norm. d. h. 0·5 ($[NH_2]_2$ 2 *HCl*-norm.). Der Gehalt der Lösung an Hydrazin wurde durch Wägung und nachfolgende Titration des Chlors mit Rhodanammonium- und Silbernitrat bestimmt.

Wie von Petersen[1]) festgestellt, ist das Resultat der Titration einer Hydrazinlösung mit Permanganat sehr von dem Gehalt der Lösung an Säure und ihrer Vorbehandlung abhängig. Wegen der weitgehenden Hydrolyse von Hydrazinsalzen wird von uns im folgenden die Hydrazinchloridlösung als Hydrazin + 2 Mol. Salzsäure aufgefasst.

Versuch 1: 1 ccm 0·94 *Cl*-norm. Hydrazin werden ohne Säurezusatz mit $^1/_5$-norm. Permanganat titriert. Die Titration verläuft nicht sehr glatt. Die Lösung bleibt zunächst immer rosa gefärbt. Nach Zusatz von ca. 7 ccm beginnt ein braunes Manganoxyd auszufallen, von da an läuft die Reaktion schneller. Die jetzt farblose Lösung wird in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle nach Zusatz von 9 bis 9·4 ccm dauernd gerötet, selten, aber gelegentlich, wird sehr viel mehr verbraucht.

Versuch 2: Von den 2 abhydrolysierbaren Mol. Salzsäure des Hydrazins wird eines durch Natronlauge neutralisiert und mit Permanganat titriert. Die Titration verläuft anfangs sehr glatt, nach Zusatz von ca. 5 ccm aber beginnt sich die Lösung leise gelb zu färben. Die gelbe Farbe verschwindet bei längerem Stehen oder auf Säurezusatz. Dann endet die Titration mit den frühern Zahlen.

Versuch 3: Mit Kaliumbichromatlösung $^1/_5$-norm. geht die Reaktion in der Kälte zu langsam. Beim Erwärmen werden wieder etwa 9·3 ccm gebraucht, bis die Lösung Jodzinkstärke-Tüpfelpapier bläut.

Versuch 4: Je 1 ccm unveränderten Hydrazinchlorids werden mit 20 bis 40 ccm schwach saurer Ferriammoniumsulfatlösung gekocht und dann mit Permanganat zurücktitriert.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 1 (1894).

Verbrauch zwischen 9 und 9·2 ccm. Macht man aber die Lösung stärker sauer, so verbraucht sie weniger Permanganat.

Versuch 5: 1 ccm stark angesäuerter Hydrazinlösung verbraucht mit der Übereinstimmuug von Petersen ca. 7·5 ccm Permanganat.

Versuch 6: 1 ccm stark angesäuerter Hydrazinlösung, mit Ferriammoniumsulfat gekocht, wird durch Permanganat rot gefärbt bei etwa 7·3. Beim Stehen entfärben sich die Lösungen wieder.

Diskussion der Versuche.

Aus den Versuchen folgt:

1. Alle drei angewandten Oxydationsmittel führen zu ziemlich denselben Resultaten, so dass man wahrscheinlich mit Permanganatlösung erhaltene Resultate auf Ferrilösung übertragen darf.

2. Unter diesen Umständen verbraucht ein Molekül Hydrazin höchstens ein ganzes Atom Sauerstoff zur Oxydation, anstatt, wie man erwarten sollte, zwei. In saurer Lösung noch weniger. Daraus folgt

3. dass unter solchen Umständen nicht einmal glatt zu Stickstoff oxydiert wird, geschweige denn zu Lachgas, dem Hauptoxydationsprodukt des Hydroxylamins.

4. Vielmehr ist neben Stickstoff das Hauptprodukt der Reaktion Ammoniak, wie schon Petersen bekannt. Aber es verläuft in keinem Falle die einfache Reaktion: $2N_2H_4 + O = H_2O + N_2 + 2NH_3$; sondern die gebildete Menge Ammoniak erweist sich von der Säurekonzentration abhängig, und zwar scheint sie, wie theoretisch zu erwarten, mit steigender Säurekonzentration zu steigen.

5. Die Menge Sauerstoff, die verbraucht ist, würde genügen, einen Teil des Hydrazins bis zum Hydroxylamin zu oxydieren. Man kann aber beweisen, dass diese Reaktion nicht eintritt.

Versuch 7: Dadurch, dass man eine mit Chromsäure austitrierte Lösung mit Fehlingscher Lösung prüft. Mit einer mit Permanganat austitrierten Lösung darf man diesen Versuch nicht machen, da Manganosalz in alkalischer Lösung Cuprisalz reduziert.

Versuch 8: Dadurch, dass man mit Permanganat austitriertes Hydrazin mit Ferriammoniumsulfatlösung kocht, event. vorhandenes Hydroxylamin sollte dann Ferri- zu Ferrosulfat reduzieren, während es sich selber zu Lachgas oxydiert. Die Lösung ist aber auch nach dem Kochen gegen Permanganat austitriert.

Aus Versuch 7 und 8 folgt, dass man bei Überschuss von Hydrazin in saurer Lösung Hydroxylamin als Oxydationsprodukt nicht erhält. Hier liegt aber der Einwand nahe, dass in der vergifteten Lösung nicht das Hydrazin, sondern das Oxydationsmittel im Überschuss ist. Da wir aber jetzt die Titrationsmethodik erfahrungsgemäss beherrschen, können wir auch diesen Fall untersuchen und zeigen, dass sich auch hier kein Hydroxylamin bildet.

Man kann die Reaktion zwischen Hydrazin und dem Oxydationsmittel, wie wir schon vorhin gesehen haben, dadurch aufhalten, dass man die Lösungen schwach alkalisch macht, d. h. beide abhydrolysierbaren Moleküle HCl durch Natronlauge neutralisiert. Setzt man zu einer schwach alkalischen Hydrazinlösung Oxydationsmittel zu, säuert dann an und titriert zu Ende, so ergibt sich, dass die Lösung nicht austitriert ist, wenn man selbst mehr wie 10 ccm dazu getan hat.

Versuch 9: Stellt man sich eine Anzahl schwach alkalischer Hydrazinlösungen her, die man mit Chromatlösung in steigendem Verhältnis versetzt und dann an-

säuert, so zeigen alle Lösungen, selbst solche, die über 15 ccm Chromatzusatz erhalten haben, noch das Vorhandensein einer die Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz an.

Jetzt denkt man wirklich an Hydroxylamin. Trotzdem können wir auch hier zeigen, dass sich keins bildet.

Versuch 10: In 6 Kolben werden je 1 ccm 0·95 *Cl*-norm. Hydrazin getan. Dann erhalten die Kolben Zusätze von: 0, 5, 10, 12, 15, 17, 20, 25 und 30 ccm Permanganat. In allen Kolben mit Ausnahme von 0, fällt ein braunes Manganoxyd aus, während selbst bei 25 und 30 die typische rote Farbe des Permanganats vollständig verschwindet. Darauf werden die Lösungen mit je 1 ccm Schwefelsäure angesäuert. Es werden jetzt sofort wieder klar 0, 5, 10, 15 und 17, in 20 bleibt ein geringer, in 25 und 30 ein erheblicher Rest des braunen Oxyds. 20, 25 und 30 behalten ihren Manganniederschlag auch beim Kochen. Dann werden die Lösungen mit Permanganat in der Kälte titriert. Die Titration ist recht unangenehm, weil sich die Lösung bei jedem Zusatz rot färbt. Die rote Farbe nimmt dann rasch bis auf ein blasses Rosa ab. Die Lösungen werden schliesslich dauernd rot gefärbt nach Zusatz von:

$A =$	0	5	10	12	15	17
$B =$	9·3	6·9	4·3	3·1	1·5	0·7
$\frac{A}{2} + B =$	9·3	9·4	9·1	9·1	9·0	9·2

Bei 20, 25 und 30 wird der braune Niederschlag abfiltriert. Sie werden dann durch den ersten Tropfen Permanganat dauernd rot gefärbt. Das Versuchsergebnis erscheint recht verwickelt, erklärt sich aber sehr einfach, wenn man annimmt, dass die übrigbleibende reduzierende Substanz Hydrazin ist, dass durch die erste Portion glatt zum Stickstoff, durch die zweite in der üblichen Weise oxydiert wird. Bezeichnet man nämlich mit A die zuerst zugesetzte, mit B die beim Titrieren verbrauchte Menge, so ergibt sich $\frac{A}{2} + B = K$.

Daraus berechnet sich, dass bei einem anfänglichen Zusatz von etwa 18·5 die Lösung glatt austitriert sein müsste. Tatsächlich wird die Lösung bei $A - 18$ ccm vollständig, bei $A - 18{\cdot}5$ ccm nicht mehr vollständig klar.

Mit der Bildung von Hydroxylamin sind diese Versuche nicht in Übereinstimmung, da dann erheblich mehr Sauerstoff verbraucht werden müsste. Besonders deutlich zeigt das Versuch 11, bei dem stark angesäuert und mit Ferriammoniumsulfat gekocht wird. Unter diesen Umständen sollte Hydroxylamin zu Lachgas oxydiert werden. Bei 20, 25 und 30 wird der braune Niederschlag abfiltriert. Durch den ersten Tropfen Permanganat werden sie dauernd rot gefärbt. Wenn die Substanz Hydrazin ist, so befinden wir uns unter den Versuchsbedingungen von Versuch 5 und 6, müssen also im Verhältnis von etwa 9·4 zu 7·3 zu wenig unter B finden.

$A =$	0	5	10	12	15	17
$B =$	7·4	5·2	3·7	2·7	1·6	0·7
$B' = \frac{9{\cdot}4}{7{\cdot}3} \cdot B =$	9·8	6·6	4·6	3·4	2·0	0·8
$\frac{A}{2} + B' =$	9·5	9·1	9·6	9·4	9·5	9·3

Die Übereinstimmung zwischen Versuch 10 und 11 ist für die schlechte Titrationsmethodik glänzend. Von der Bildung auch nur von 10% Hydroxylamin kann gar keine Rede sein.

Wie wir diesen Nachweis geführt haben, ersieht der Leser aus der Anmerkung III. Es folgt jedenfalls, mehr wie Spuren von Hydroxylamin bilden sich bei der Oxydation von Hydrazin nicht. Da nun aber, wie wir aus den Vergiftungskurven von Hydroxylamin gesehen haben, Hydroxylamin nicht erheblich giftiger wie Hydrazin ist, sich das vergiftende Hydroxylamin aber nur spurenweise aus dem Hydrazin bilden kann, so bricht damit die Erklärung, die Hydrazinvergiftung durch Auftreten von Hydroxylamin, zusammen.

Jetzt bleibt als einzig mögliche giftige Substanz das sicher als Oxydationsprodukt in grosser Menge auftretende Ammoniak übrig. Dass dieses Giftwirkung ausüben sollte, erschien von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, wurde aber wenigstens in stark saurer Lösung geprüft. Das Resultat war, dass Ammoniak eher etwas beschleunigt.

Anmerkung IV. Es schien nicht undenkbar, dass vielleicht *HCl* des Hydrazins in den *H*-Ionen empfindlichen Systeme eine Rolle spielen könnte. Aber, obgleich Versuche zeigen, dass *HCl* wirklich giftig ist, ist sie:

1. nicht so giftig,
2. neutralisiertes Hydrazin sehr giftig.

So glauben wir „per exclusionem“ den Nachweis geführt zu haben, dass die Hydrazinvergiftung durch das der Oxydation entziehende Hydrazin hervorgerufen werden muss. Hierfür sprechen die Erholungserscheinungen: Nämlich einfaches schwaches Erwärmen mit Eisenchloridlösung genügt nicht, um das Gift zu zerstören, aber Erwärmen der mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Eisenchloridlösung. Das Gift ist also etwa so schwer oxydabel wie Hydrazin selbst.

Jetzt haben wir aber noch zu erklären, warum Hydrazin in schwach saurer Lösung, wo es schwächer oxydiert wird, wo am meisten davon vorhanden ist, weniger giftig ist. Das kann natürlich nur den einen Grund haben, dass seine Konzentration an der Stelle seiner Wirkung, d. h. im Eisenhydroxyd, klein ist. Tatsächlich lässt sich auch leicht zeigen, dass Hydrazin von Eisenhydroxyd so gut wie gar nicht adsorbiert wird. Denn filtriert man z. B. aus einer der zur Zersetzungsgeschwindigkeitsmessung (siehe Anmerkung II nach Muster II) hergestellten Lösung das Eisenhydroxyd ab und titriert die Flüssigkeit nach einer der in der Anmerkung III angegebenen Methoden, so zeigt sich, dass die Flüssigkeit fast alles Hydrazin enthält (ausserdem enthält die untitrierte Flüssigkeit Spuren von $Fe^{\cdot\cdot}$, die austitrierte von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$). Das Hydrazin wird also wirklich nur sehr schwach adsorbiert. Ganz anders wie solche

giftige Substanzen wie Atoxyl, die, wie in einer frühern Arbeit[1]) gezeigt wurde, durch Eisenhydroxyd der Lösung bis auf winzige Spuren entzogen wurden.

Im übrigen müssen wir uns daran erinnern, dass der Chemismus der Beschleunigung in stark saurer Lösung ganz anders ist, wie z. B. in schwach alkalischer.

e) Gruppe der Kohlenoxyde.

Von nun an tritt eine neue Schwierigkeit in unsern Versuchen in den Weg: Die analytische Technik beginnt zu versagen. Bisher lagen meistens die Verhältnisse günstig: Durch spezifische Reaktionen des Giftes oder durch analytisches Vorgehen konnten wir uns über den Verbleib des Giftes unterrichten.

Beim Kohlenoxyd lässt sich das nicht ermöglichen: Sein Giftigkeitsmaximum liegt im alkalischen Gebiete, wir müssen geschützte Lösungen verwenden, d. h. es ist unmöglich, seine Anwesenheit neben den Oxydationsprodukten des „Schutzes" festzustellen.

Bei dieser Gelegenheit empfindet man es als recht störend, dass es uns nicht gelungen ist, unter den anorganischen unoxydablen Schützen ungiftige Substanzen zu finden. So verdanken wir es denn nur einem glücklichen Zufall, gewissen günstigen Eigenschaften der Vergiftungskurven, dass es uns gelungen ist, den Nachweis zu führen, dass *CO* von solchen Eisensolen erheblicher Menge aufgenommen und zweifellos als Kohlenoxyd gebunden wird. So können wir zeigen, dass die starke Aufnahmefähigkeit des Hämoglobins für Kohlenoxyd mit seinem Gehalt an Eisen wenigstens zusammenhängen kann.

Die ersten Resultate waren nicht sehr ermutigend. Nämlich wir hatten gehofft, dass sich mit dem Gase gesättigte Eisenlösung schwer vergiftet zeigen würde, was aber nicht der Fall zu sein scheint. Also mussten wir die Frage, ob Kohlenoxyd von solchen Lösungen in erheblichem Masse aufgenommen wird, näher untersuchen, und da die Gaslöslichkeitsapparatur sich nicht recht für unsere Lösungen eignet, so arbeiteten wir mit dem in der Anmerkung beschriebenen Apparat, der zwar nicht ganz so genau, aber einfacher zu handhaben ist.

Anmerkung V. Fig. 5 zeigt den Apparat. Gemessen wird das Volumen des absorbierten Gases.

Die Handhabung ist folgende: Der Hals der Bürette *H* wird mit dem Gasometer, Hahn II mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gesetzt. Hahn II wird

[1]) H. W. Fischer u. E. Kuznitzky, Das negative Eisenhydroxyd. III. Eisen und Arsen. Biochem. Zeitschr. **27**, 313 (1910).

geöffnet, Hahn I geschlossen und evakuiert. Darauf wird II geschlossen und I geöffnet (Kohlenoxyd eingefüllt), I geschlossen und II geöffnet (evakuiert) usw. Dann II an den Gasometer geschlossen, das Gas in *C* unter Überdruck versetzt und dadurch eine geringe Flüssigkeitsmenge, die sich in der Kugel am Boden von *C* befindet, durch das Kapillarrohr und I nach *B* getrieben (um das Gasvolumen an der Anschmelzstelle von I an *C* zu entfernen). In der Zwischenzeit ist an der Luftpumpe die Lösung längere Zeit evakuiert worden. Sie wird vorsichtig wieder unter atmosphärischen Druck gebracht und durch eine Pipette (am Boden) 50 ccm entnommen. Die Spitze der Pipette wird jetzt durch *H* bis nach I hingeschoben und II so weit geöffnet, dass während der Ausströmung die Flüssigkeit in *B* stets höher steht wie die Spitze der Pipette. So kommt nur eine ganz dünne Schicht an der Flüssigkeitsoberfläche mit dem Gase in Berührung. Darauf wird II geschlossen, *B* mit Wasser gefüllt und zum Ausgleich des durch die Füllung von *B* entstandenen Überdrucks I noch einmal geöffnet, *H* verkorkt und gründlich geschüttelt. (An *B*, aber nicht an *C* anfassen!) Das Gleichgewicht stellt sich sehr schnell ein, wenn man dafür sorgt, dass man wirkungsvoll schütteln kann, d. h. wenn *C* höchstens zur Hälfte gefüllt ist. Jetzt wird I geöffnet und die Menge des adsorbierten Gases gleich der des einströmenden Wassers gesetzt.

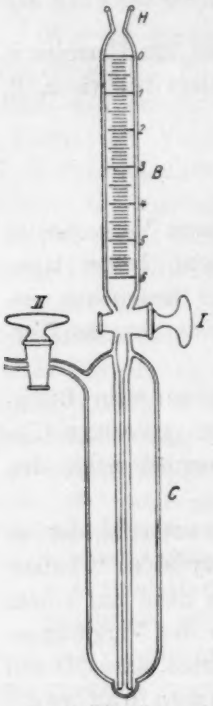


Fig. 5.

Wir prüften den Apparat mit Sauerstoff. Der mittlere Fehler beträgt etwa 5%. Einige Versuche ergaben, dass in solchen negativen Eisensolen die Löslichkeit des Sauerstoffs viel kleiner ist als in Wasser, was zweifellos damit zusammenhängen dürfte, dass die Löslichkeit von Sauerstoff in Laugen mit steigender Konzentration der Base stark abzunehmen scheint. Auf diesen Punkt hoffen wir später, wenn wir genauere Messungen angestellt haben, zurückkommen zu können.

Bestimmt man mit diesem Apparat die Löslichkeit des Kohlenoxyds in schwach saurem oder schwach alkalischem Eisenhydroxyd, so findet man die Löslichkeit etwas kleiner als in reinem Wasser. Lässt man aber den Apparat etwas länger stehen, um zu sehen, ob wirklich Gleichgewicht eingetreten, die Lösung sich gesättigt hat, so beobachtet man nach jedem neuen Schütteln, dass sich wieder eine neue Menge Gas gelöst hat. Hat man z. B. nur eine halbe Stunde gewartet, so zuckt der Meniskus vielleicht nur etwas, wenn man den Hahn öffnet. Nach zwei oder drei Stunden sind es schon einige Zehntel Kubikzentimeter, nach 24 Stunden 1 oder 2 ccm. Der Vorgang kann so lange weitergehen, bis das Wasser in der Bürette erschöpft ist, und man den Versuch abbrechen muss. Dabei scheint die geschützte schwach alkalische Lösung das Kohlenoxyd etwas schneller zu absorbieren.

Ganz unzweifelhaft ist, dass die Lösung nach und nach sehr erhebliche Mengen Gas aufnehmen kann. Daraus folgt aber noch nicht, dass es wirklich als Kohlenoxyd gebunden wird. Ganz im Gegenteil denkt man natürlich zuerst daran, dass das Kohlenoxyd von dem $Fe^{\cdots}$ zu Kohlensäure oxydiert wird. Gegen diese Annahme spricht zuerst schon, dass der Prozess in alkalischer Lösung, wo die Neigung des $Fe^{\cdots}$, sich reduzieren zu lassen, nach unserer Erfahrung recht klein ist, am schnellsten geht. Nimmt man aber trotzdem an, dass sich Kohlensäure bildet, so dürfte sich die Lösung nicht vergiftet zeigen. Kohlensäure ist nämlich ungiftig. In saurer Lösung haben wir das nach der Titrationsmethode mit Permanganat festgestellt: soweit man überhaupt von einer Einwirkung der Kohlensäure sprechen kann, ist sie hier eher ein

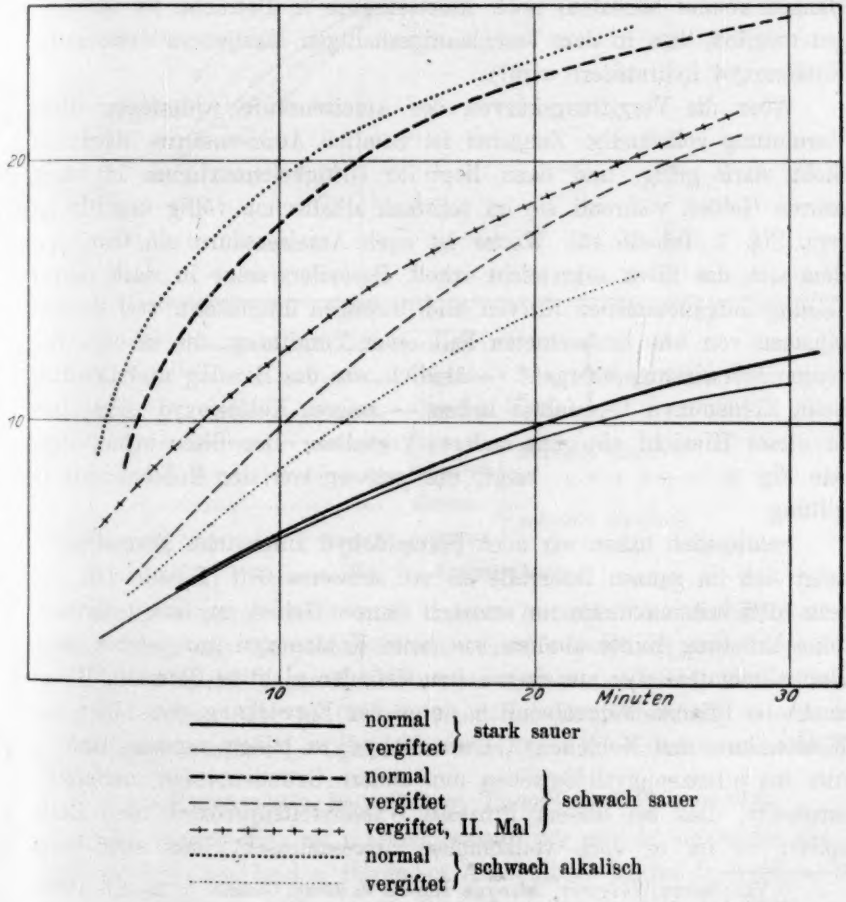


Fig. 6. Kohlenoxyd.

schwacher Beschleuniger. In alkalischer brauchen wir das nicht erst besonders festzustellen, denn diese enthalten natürlich als Verunreinigung des Hydroxyds sehr erhebliche Mengen Carbonat, gegen die die durch Oxydation des *CO* gebildete Menge — etwa in der Grössenordnung 10^{-3}-norm. — recht klein ist.

Die Versuche, die wir mit solchen Eisenlösungen machten, die etwa 48 Stunden mit Kohlenoxyd zusammengestanden haben (vgl. Fig. 6, Tabelle 14), ergeben aber das Gegenteil: die Flüssigkeiten sind schwer vergiftet, und zwar die schwach alkalische, die am meisten aufgenommen hat, am stärksten.

Es enthalten also solche Lösungen einen giftigen Stoff, der entweder Kohlenoxyd selber sein oder aus ihm entstanden sein muss. Danach kommt höchstens noch Ameisensäure in Betracht. Es ist recht gut möglich, dass in dem beschleunigerhaltigen alkalischen System das Kohlenoxyd hydratisiert wird[1]).

Aber die Vergiftungskurven der Ameisensäure widerlegen diese Vermutung vollständig. Zunächst ist nämlich Ameisensäure überhaupt nicht stark giftig, und dann liegt ihr Giftigkeitsmaximum im stark sauren Gebiet, während sie im schwach alkalischen völlig ungiftig ist (vgl. Fig. 7, Tabelle 15). Weiter ist auch Ameisensäure ein Gift, von dem sich das Eisen sehr leicht erholt. Besonders seine in stark saurer Lösung aufgenommenen Kurven sind deswegen interessant, weil sie den einzigen von uns beobachteten Fall einer Vergiftung, die in eine Beschleunigerwirkung übergeht — ähnlich wie das Bredig und Ikeda[2]) beim Kohlenoxyd beobachtet haben — zeigen. Kohlenoxyd zeigt auch in dieser Hinsicht ein ganz anderes Verhalten: Das Eisen erholt sich, wie Fig. 6, + + + + + +, zeigt, nur schwer von der Kohlenoxydvergiftung.

Schliesslich haben wir noch Formaldehyd untersucht. Formaldehyd zeigt sich im ganzen Intervalle als ein schweres Gift (Tabelle 16), das sein Giftigkeitsmaximum im schwach sauren Gebiet zu haben scheint. Eine Erholung findet ähnlich wie beim Kohlenoxyd nur schwer statt. Dafür kommt es aber aus chemischen Gründen nicht in Betracht. Wenn auch die Pflanze wahrscheinlich unter der Einwirkung von Licht aus Kohlensäure und Kohlenoxyd Formaldehyd zu bilden vermag, und es uns aus pflanzenphysiologischen und andern Gründen nicht undenkbar erscheint, dass bei diesem Prozesse Wasserstoffsuperoxyd eine Rolle spielt, so ist es doch vollkommen ausgeschlossen, dass sich beim

[1]) Vgl. hierzu Weigert, Abeggs Handb. d. anorg. Chemie [2] **3**, 127 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 1 (1901).

Sättigen einer negativen Eisenlösung mit Kohlenoxyd Formaldehyd bildet. Wo soll denn der dazu nötige Wasserstoff herkommen?

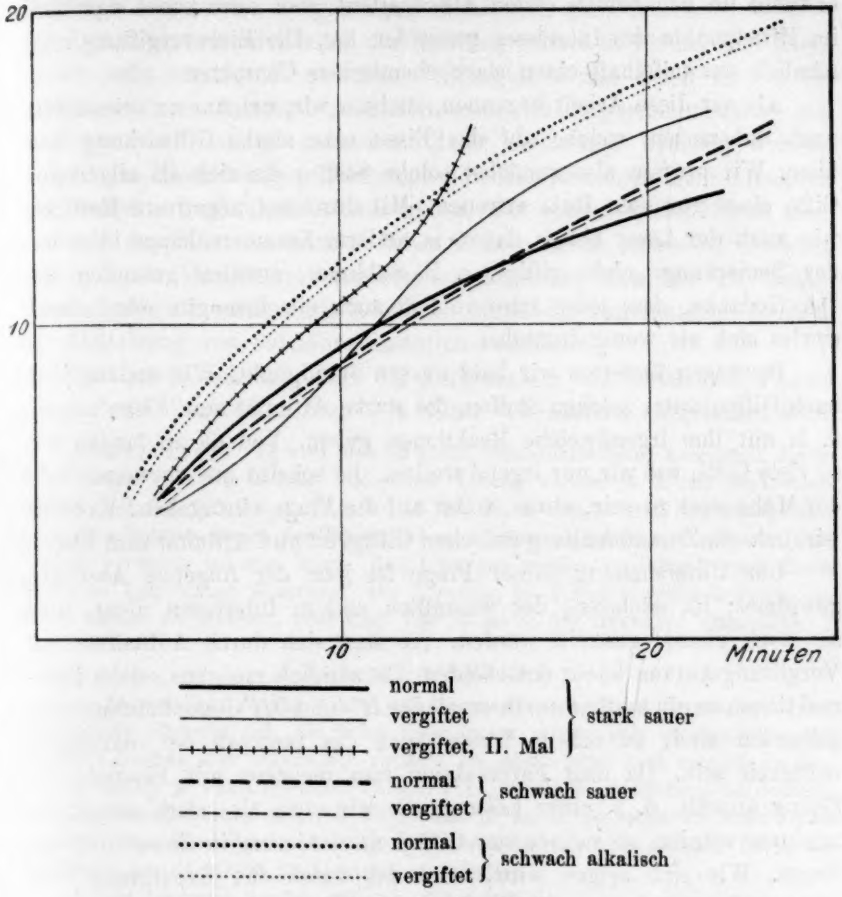


Fig. 7. Ameisensäure.

Nach alledem bleibt nach unserer Ansicht bloss die Möglichkeit übrig, dass das Kohlenoxyd vom schwach positiven oder negativen Eisenoxyd wirklich als Kohlenoxyd aufgenommen wird. Ob es dabei nur adsorbiert oder in Gestalt einer Komplexverbindung — wie der mit Ferricyankalium[1]) — gebunden wird, können wir nicht entscheiden.

f) Benzoesäure, Salicylsäure, Phenol und Phloroglucin.

Um verständlich zu machen, warum wir gerade die Stoffe, die in diesem und den beiden folgenden Abschnitten behandelt werden, für

[1]) Vgl. Weigert, Abeggs Handb. d. anorg. Chemie [2] **3**, 144 (1909).

unsere Versuche ausgewählt haben, müssen wir den Leser an eine Tatsache erinnern, die zwar schon gelegentlich im Verlaufe dieser Arbeit erwähnt (in den beiden ersten Abschnitten), aber noch nicht eigentlich im Mittelpunkte des Interesses gestanden hat. Die Eisenvergiftung trägt nämlich unzweifelhaft einen stark chemischen Charakter.

Als wir diese Arbeit begannen, suchten wir, um uns zu orientieren, nach Substanzen, welche auf das Eisen eine starke Giftwirkung ausüben. Wir prüften also zunächst solche Stoffe, die sich als allgemeine Gifte eines gewissen Rufs erfreuen. Mit durchaus negativem Resultat; wie auch der Leser einige davon in anderm Zusammenhange bloss mit der Bemerkung „nicht giftig", z. B. Sublimat, erwähnt gefunden hat. Der Gedanke, dass jedes schwere Gift auch ein Eisengift sein müsste, erwies sich als wenig fruchtbar.

Deswegen änderten wir bald unsern Standpunkt. Wir suchten jetzt nach Giften unter solchen Stoffen, die starke Affinität zum Eisen zeigen, d. h. mit ihm irgendwelche Reaktionen geben. Von da an fanden wir so viele Gifte, wie wir nur irgend wollten. Es scheint uns deswegen wohl der Mühe wert zu sein, etwas weiter auf die Frage einzugehen: Existiert wirklich ein Zusammenhang zwischen Giftigkeit und Affinität zum Eisen?

Der Untersuchung dieser Frage ist jetzt der folgende Abschnitt gewidmet; im nächsten, der wesentlich andern Interessen dient, wird sie noch einmal gestreift werden. Sie lässt sich durch Aufnahme von Vergiftungskurven leicht entscheiden. Da nämlich meistens solche Farbreaktionen an ein bestimmtes Intervall der H'- und OH'-Ionenkonzentration gebunden sind, so müsste dieses auch das Intervall der maximalen Giftigkeit sein. Da man Farbreaktion nun meistens mit Eisenchloridlösung anstellt, d. h. einer Lösung, die wir etwa als „stark sauer" bezeichnen würden, so müsste das Giftigkeitsmaximum in diesem Gebiete liegen. Wie sich zeigen wird, wird das durch das Experiment vollkommen bestätigt.

Näher untersucht haben wir zwei Paare, einmal das Paar Phenol, Phloroglucin, und das andere Mal Benzoesäure, Salicylsäure.

Phenol, dessen Kurven (vgl. Tabelle 17) wir wegen ihrer grossen Einfachheit nicht gezeichnet haben, ist deswegen für uns recht interessant, weil es überhaupt die giftigste Substanz ist, die wir kennen gelernt haben. Er macht sich noch in 10^{-5}-norm., in stark saurer Lösung deutlich bemerkbar. Seine Giftigkeit fällt ausserordentlich rapide ab: er ist in schwach saurer Lösung kaum noch, in schwach alkalischer Lösung gar nicht giftig.

Phloroglucin dagegen ist bei weitem nicht so giftig, und zwar hat

es gleichfalls das Maximum in saurer Lösung, aber es ist auch in alkalischer Lösung noch recht empfindlich giftig. Übrigens erholt sich das Eisen von beiden Vergiftungen nicht eben ganz leicht.

Dementsprechend müsste die Reaktion zwischen Phenol und Eisen an ein sehr enges, die zwischen Phloroglucin und Eisen an ein erheblich weiteres Intervall gebunden sein. Im Experiment haben wir dies durchaus bestätigt gefunden. Zwar muss hier bemerkt werden, dass unsere Eisenlösungen überhaupt die bekannte schöne Farbenreaktion mit Phenol nur ziemlich schwer geben, was einmal daran liegen mag, dass wir das Eisen in ziemlich hoher Konzentration anwenden mussten, um mit den Vergiftungsversuchen vergleichbare Resultate zu haben. Dann aber auch werden die Lösungen durch das stundenlange Kochen, die Abspaltung von Salzsäure natürlich verändert.

Nun ist ja bekannt, dass die Farbreaktion des Eisens mit Phenol schon durch Zusatz von Säure, ja selbst von Alkohol aufgehoben wird.

Anmerkung VI. Es wird eine 1·5-norm. Eisenchloridlösung hergestellt, die im Liter 50 ccm Glycerin enthält. Von dieser Lösung werden je 20 ccm abpipettiert und mit 0·0, 0·1, 0·2, 0·5, 1, 2, 5, 10, 15, 27, 28, 30 ccm 1-norm. Natronlauge versetzt. Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit wird jedesmal auf 50 ccm gebracht, zum Versuch verwandt jedesmal 5 ccm. Die Lösungen werden in Zukunft nach ihrem Zusatz an Natronlauge bezeichnet. Die Lösungen bis 2 sind ziemlich hellgelb, von da an werden sie rotbraun, aber klar. Von 27 an ist das Hydroxyd ausgefallen.

Versuche mit Phenol.

1. Jedesmaliger Zusatz 1 ccm 0·01-norm. Phenol. Beim Zusatz tritt eine schwärzliche Färbung auf, die beim Umschütteln grösstenteils verschwindet. Die Lösungen bleiben aber erkenntlich verfärbt, am deutlichsten noch von 0·5 bis 2.

2. Zusatz je 1 ccm 0·1-norm. Phenol. Die „dauernde" Verfärbung ist deutlich. Ihr Maximum liegt bei etwa 0·5 bis 1. Bei 10 bis 15 ist selbst die beim Zusatz auftretende verschwindende Färbung sehr schwach. Die hellrotbraune Farbe des Hydroxyds bei 27 bis 30 bleibt völlig unverändert.

3. Die Lösungen werden gekocht, dabei fällt von 0 bis 5 eine Substanz aus, die vielleicht „gelbes Kolloid" ist. Diese reisst den dunklen Körper mit, wodurch die Erkennung der Färbung sehr erleichtert wird. Das Maximum liegt diesmal scharf erkenntlich bei 0·5. Von da an fällt die Menge der „dunklen Beimischung" sehr schnell ab, schon in 5 ist nicht mehr viel davon zu sehen. 15 bis 30 sind vollständig unverändert.

Versuche mit Phloroglucin.

1. Zusatz von je 1 ccm 0·01-norm. Phloroglucin. Die nach Zusatz zurückbleibende Verfärbung ist viel stärker wie bei Phenol. Sie wächst in den ersten Nummern an und fällt dann sehr langsam ab. Das Hydroxyd in 30 ist deutlich dunkler wie in der Vergleichslösung.

2. Mit 0·1-norm. Phloroglucin. Die Färbung erstreckt sich deutlich über das ganze Intervall bis 30. Das Maximum liegt bei 2.

3. Die Lösungen zeigen sich nach dem Kochen bis 15 fast schwarz. Das Hydroxyd in 27 bis 30 ist recht dunkelbraun.

Die Versuche zeigen, dass die Färbung bei dem sehr giftigen Phenol immer sehr schwach ist und mit fallender H'-Ionenkonzentration sehr schnell abnimmt. Bei dem relativ ungiftigen Phloroglucin ist die Färbung viel stärker und erstreckt sich über das ganze Untersuchungsintervall. Daraus folgt:

1. Die Stärke der Färbung, die ein Stoff in bestimmter Konzentration mit Eisenlösung gibt, ist kein Mass für seine Giftwirkung, d. h. die Farbreaktion ist nicht die Ursache für die Vergiftung.

2. Bei einem und demselben Stoffe fällt bei variierender H'-Ionenkonzentration die Giftigkeit ebenso ab wie die Färbung, d. h. Giftwirkung und Färbung gehen auf eine und dieselbe Ursache zurück.

Wir kommen jetzt zu dem zweiten Paare, Salicylsäure und Benzoesäure (Tabellen 19 und 20). Von diesen geben wir nur die Kurven der

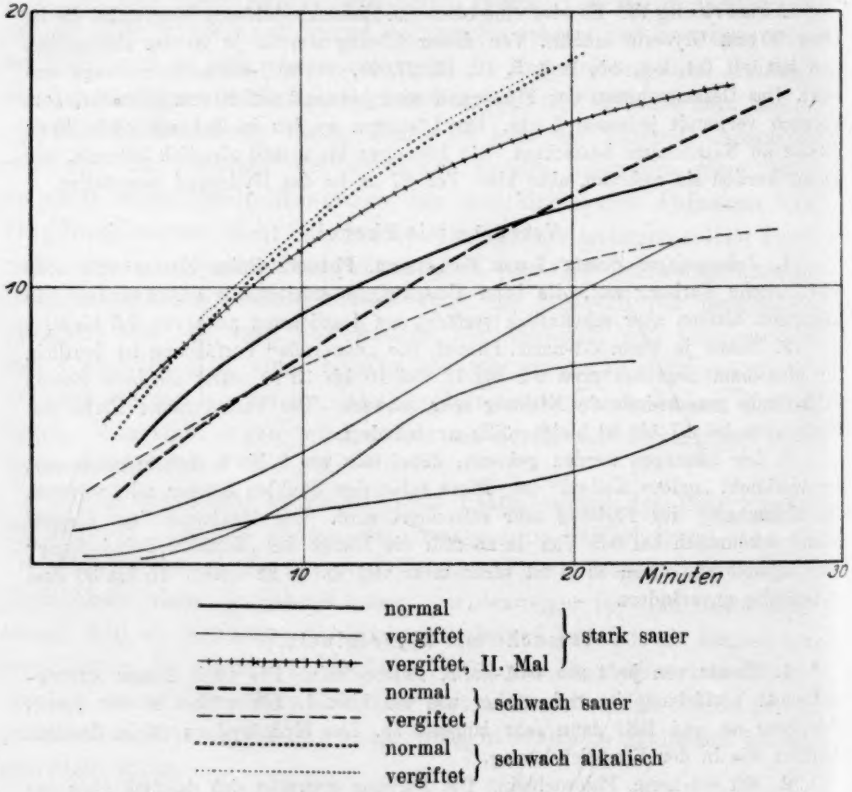


Fig. 8. Benzoesäure.

Benzoesäure wieder. Man könnte nämlich beinahe ebenso gut Salicylsäure als Unterschrift darunter setzen. Beide sind in stark saurer Lösung noch in ca. 10^{-3}-norm. erheblich giftig. Ihre Giftigkeit fällt sehr schnell ab, und zwar bei Salicylsäure langsamer wie bei Benzoesäure, denn jene ist in schwach saurer Lösung noch schwach, diese kaum mehr giftig. Die Lösungen erholen sich leicht, zum Teil schon im Versuch, von der Vergiftung. Das ist deswegen interessant, weil zwar Salicylsäure eine starke Farbreaktion mit Eisen gibt, nicht aber Benzoesäure. Dagegen scheint Benzoesäure die Eigenschaft zu haben, Eisen ausfällen zu können. Wieder liegen hier die Intervalle der Reaktion, d. h. der Farbstoffbildung, bzw. der Ausfällung, ganz ähnlich wie die Vergiftungskurven. Also Benzoesäure zeigt besonders deutlich, dass der Eintritt einer Farbreaktion nicht die Voraussetzung für eine Vergiftung ist.

Anmerkung VII. Dieselben Lösungen, die zu den Versuchen in Anmerkung VI benutzt worden sind, werden wieder verwandt.

Versuche mit Salicylsäure.

Zugesetzt wird je 1 ccm 0·01-norm. Salicylsäure. Die Reaktion ist eine ausserordentlich intensive Violettfärbung, die sich über ein weites Intervall bis über 15 hinaus erstreckt. Die Lösungen müssen aufs Dreifache verdünnt werden, um abgeschätzt werden zu können. Das Maximum liegt bei etwa 0·2. Aber selbst 15 hat noch einen deutlichen Stich ins Violette.

Versuche mit Benzoesäure.

Versuch 1. 0·02-norm. Benzoesäure wird 1 ccm zugesetzt. Es bildet sich eine leichte Trübung bis ungefähr 10, die beim Umschütteln verschwindet.

Versuch 2. Kocht man nun die Lösung, so wird durch das Kochen die Lösung trüb, etwa als ob gelbes Kolloid ausfiele. Die Trübung ist am stärksten bei 0·5. Sie fällt sehr schnell ab, schon 5 ist nur noch sehr wenig trüb. Nun müsste zwar bei längerm Kochen aus den Lösungen gelbes Kolloid ausfallen, dass aber einmaliges kurzes Aufkochen schon genügt, ist höchst auffällig. (Vgl. das analoge Verhalten von Phenol.) Vergleichsversuche mit nicht mit Benzoesäure versetzten Lösungen zeigen, dass sie sich beim Kochen nicht gleich trüben.

Also Benzoesäure zeigt besonders deutlich, dass der Eintritt einer Farbreaktion nicht die Voraussetzung für eine Vergiftung ist.

Der Parallelismus zwischen Giftwirkung und Verbindungsbildung wird dadurch verständlich, dass das Gift nur in molekularer Nähe auf das Eisen wirken kann. Die Affinität äussert sich einerseits in Farbstoffbildung (Salicylsäure und Phloroglucin) oder auch im Auftreten von Fällungen durch Entladen von Kernen (Benzoesäure und Phenol), anderseits eben in der Vergiftung. Man versteht danach, wie das Gift an die Stelle seiner Wirkung gelangt. Der Mechanismus der Giftwirkung bleibt ebenso unklar wie zuvor. Man könnte ja freilich die durch diese Affinität

hervorgerufene Veränderung des Ladungsbetrags für die Giftwirkung verantwortlich machen, denn auch im stark sauren System scheint ein Kolloid bei der Katalyse die Hauptrolle zu spielen, das nach dieser Ansicht gealtert und so weniger reaktionsfähig wird. Dann müsste aber die Giftwirkung beschränkt sein auf Substanzen sauren Charakters.

Anilinderivate.

Die Vermutung, dass die Vergiftung in einer Art „Halbfällung" und Alterung des Kolloids besteht, wird sich wohl kaum aufrecht erhalten lassen, denn auch von basischen Substanzen kann in stark saurer Lösung Giftwirkung ausgeübt werden; z. B. ist Anilin sehr giftig (vgl. Fig. 9, Tabelle 21). Freilich kann man aber hier den Einwand erheben, dass Anilin dabei zu irgendwelchen Giften sauren Charakters oxydiert wird, z. B. zu Phenol.

Dabei ist ganz richtig, dass das Anlin wirklich leicht oxydiert wird. Denn erstens: die Lösungen werden durch Wasserstoffsuperoxyd intensiv violett gefärbt. Zweitens erholt sich das Eisen von der Anilinvergiftung leicht. Weiter ist auch richtig, dass Anilin leicht Phenol bildet, wie es ja auch gewisse Reaktionen gibt, deren Auftreten an das Vorhandensein eines freien Phenolhydroxyls geknüpft zu sein scheint. Wir können aber zeigen, dass sich wenigstens unter gewissen Umständen kein Phenol bildet. Kocht man eine Eisenchloridlösung mit Anilin, so färbt sie sich intensiv grün. Die Destillation im Wasserdampfstrom ergibt aber stets Spuren von Anilin, niemals aber von Phenol.

Von den uns bekannten Stoffen ist Phenol der einzige, dessen Giftigkeit ausreichend gross ist. Ob sich unter den Oxydationsprodukten des Anilins auch ebenso giftige Stoffe befinden, ist eine Frage, die wir wegen ihrer Schwierigkeit nicht näher untersucht haben. (Wir müssen da auf die Arbeiten von Neuberg verweisen.)

Wir glauben aber doch, dass Anilin selbst, nicht sein Oxydationsprodukt, das Gift ist. Denn auch Anilinderivate, deren Aminogruppe gegen Oxydation geschützt ist, können schwer giftig sein, z. B. Acetanilid. Auch die Form der Vergiftungskurve ist genau dieselbe, denn es ist in stark saurer Lösung wohl ebenso giftig wie Anilin, obgleich es unzweifelhaft schwerer oxydiert wird. Die Violettfärbung, die durch H_2O_2 auftritt, ist viel schwächer, wieder zeigt sich der Parallelismus in dem Auftreten der Färbung und der Zone der Vergiftung. Wie diese fällt auch jene mit steigender Konzentration der OH'-Ionen rapid ab.

Anmerkung VIII. Versuch 1. Die Lösungen von Anmerkung VI werden mit ca. 0·2% wässeriger Anilinlösung versetzt. Sie bleiben alle farblos. Nun wird zu

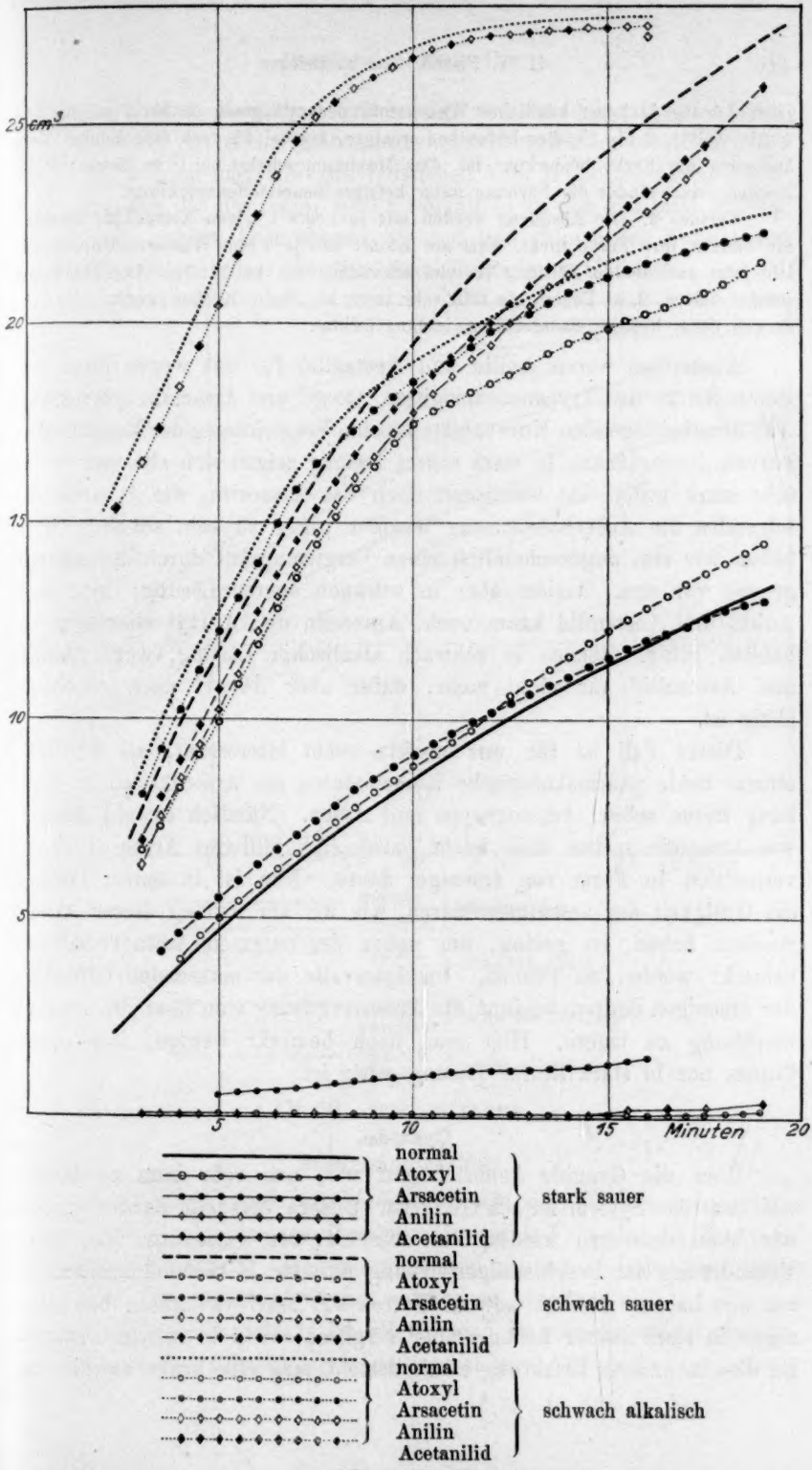

25 cm³
20
15
10
5
5
10
15
Minuten
20
normal
Atoxyl
Arsacetin
Anilin
Acetanilid
stark sauer
normal
Atoxyl
Arsacetin
Anilin
Acetanilid
schwach sauer
normal
Atoxyl
Arsacetin
Anilin
Acetanilid
schwach alkalisch

Fig. 9. Anilin.

jeder Lösung je 1 ccm käufliches Wasserstoffsuperoxyd getan. 0 bis 1 werden intensiv violett, 2 bis 15 aber bedeutend weniger, bis bei 15 noch eine leichte Veränderung der Farbe bemerkbar ist. Das Maximum scheint bei 0 zu liegen. Beim Kochen verschwindet die Färbung unter heftiger Sauerstoffentwicklung.

Versuch 2. Die Lösungen werden mit je 1 ccm 1%igen Acetanilids versetzt. Sie ändern ihre Farbe nicht. Erst auf Zusatz von je 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd. Die jetzt auftretende Färbung ist viel schwächer wie bei Anilin. Ihr Maximum scheint bei ca. 2 zu liegen, sie fällt sehr rasch ab. Beim Kochen werden die Lösungen unter heftiger Sauerstoffentwicklung farblos.

Ausserdem waren Anilin und Acetanilid für uns wegen ihrer Beziehungen zu den Trypanosomengiften Atoxyl und Arsacetin interessant. Auf dem beiliegenden Kurvenblatt ist eine Vergleichung der Vergiftungskurven durchgeführt. In stark saurer Lösung zeigen sich alle vier Stoffe sehr stark giftig, am wenigsten noch das Arsacetin, wie ja auch im folgenden die Acetylverbindung weniger giftig zu sein scheint. Hier haben wir also augenscheinlich einen Vergiftungsfall durch die Aminogruppe vor uns. Anders aber in schwach saurer Lösung; hier sind Anilin und Acetanilid kaum noch, Arsacetin und Atoxyl aber sehr erheblich giftig. Ebenso in schwach alkalischer Lösung, worin Anilin und Acetanilid gar nicht mehr, dafür aber Atoxyl noch erheblich giftig ist.

Dieser Fall ist für uns insofern recht interessant, als wir hier einmal beide pharmakologische Komponenten der Arsenikalien in Wirkung treten sehen, Aminogruppe und Arsen. Nämlich sowohl Atoxyl, wie Arsacetin spalten hier leicht durch H_2S fällbares Arsen ab, d. h. vermutlich in Form von arseniger Säure. Nun ist in saurer Lösung die Giftigkeit der arsenigen Säuren, wie wir am Anfang dieser Arbeit gesehen haben, zu gering, um neben der enormen Aminovergiftung bemerkt werden zu können. Im Intervalle der maximalen Giftigkeit der arsenigen Säuren beginnt die Arsenvergiftung sich über die Aminovergiftung zu lagern. Hier mag noch bemerkt werden, dass auch Chinin nur in stark saurer Lösung giftig ist.

Cyanide.

Über die Cyanide beabsichtigen wir, uns sehr kurz zu fassen, weil uns das System zu schwierig ist. Unsere Versuche darüber geben wir bloss deswegen wieder, weil wir hier den extremsten Fall einer Veränderung der Beschleunigerwirkung mit der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration vor uns haben; nämlich sowohl Ferro- wie Ferricyankalium beschleunigen in stark saurer Lösung, aber vergiften schon in schwach saurer. Da dies in unserer Erfahrung einzig dasteht, mag eine kurze Erwähnung

der Tatsache ohne Erklärung entschuldigt werden. Hinzufügen wollten wir noch, dass Cyankalium interessanterweise überall kaum merklich giftig ist; es ist ja auch nach Levins Versuchen kein Hämoglobingift. Interessiert hat uns das deswegen, weil Cyankalium zu den giftigsten Stoffen von Bredig gehört, aber ebenso wie Jod und chlorsaures Kalium auf die Eisenbeschleunigung ziemlich ohne Einwirkung bleibt.

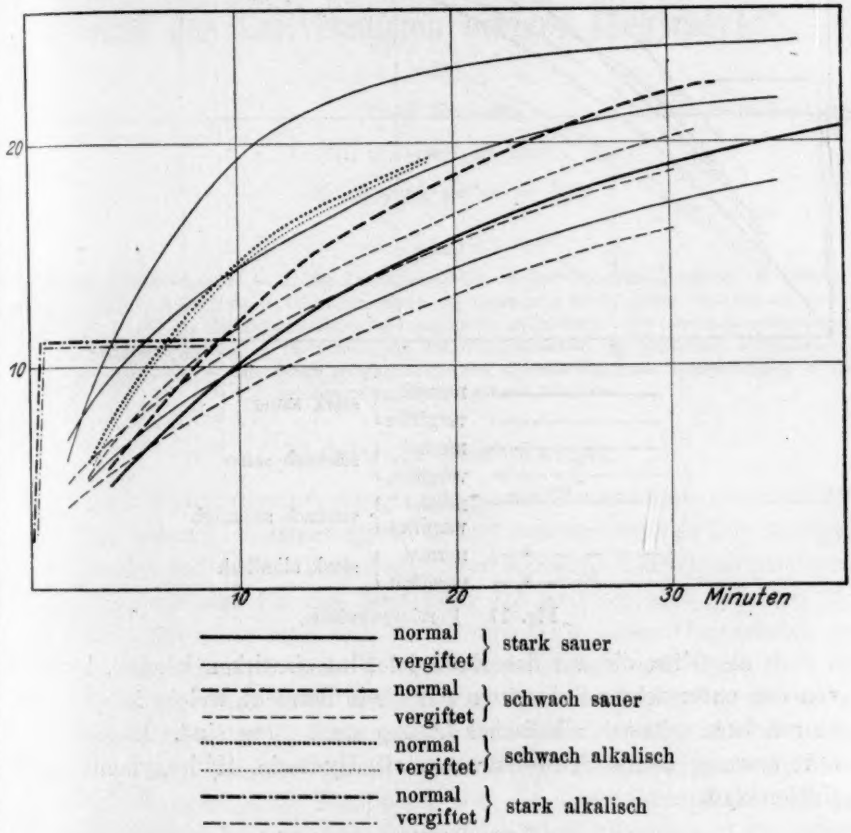


Fig. 10. Ferrocyankalium.

Zusammenfassung.

1. Die Giftwirkung verschiedener Stoffe auf die Beschleunigung der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch $Fe^{\cdot\cdot}$ wird als Funktion der $H^{\cdot}$-Ionen-, bzw. OH'-Ionenkonzentration untersucht. Dabei zeigt sich:

2. dass Eisensalze überhaupt schwer zu vergiften sind,

3. dass die Giftwirkung im allgemeinen in sehr hohem Grade von der Acidität oder Alkalität der Lösung abhängt,

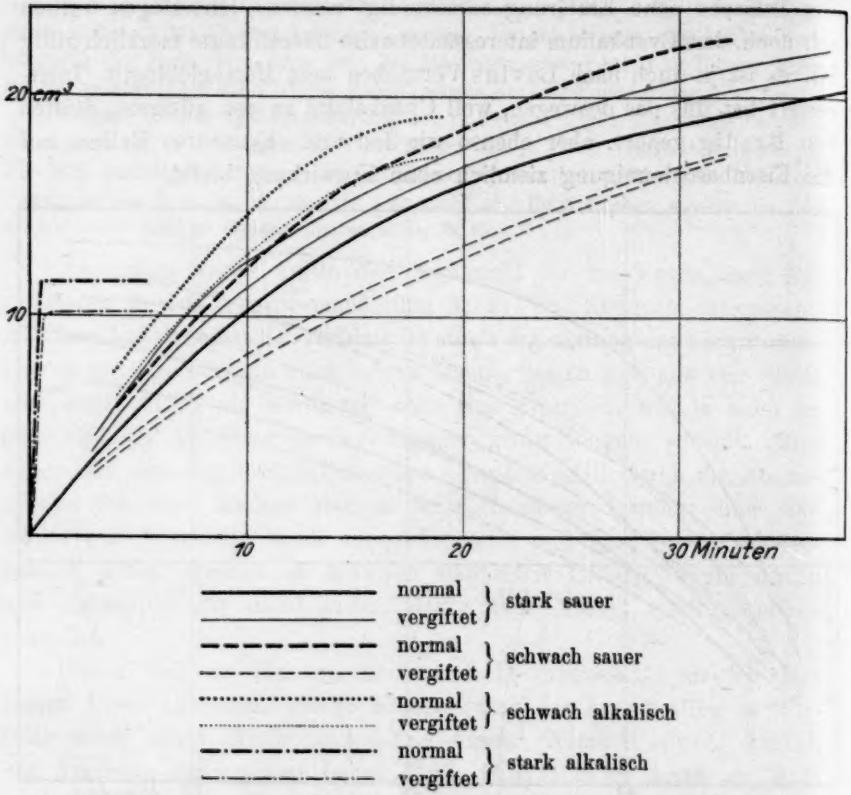


Fig. 11. Ferricyankalium.

4. als Gifte, die auf das Eisen im Blut einwirken können, kämen von den untersuchten Substanzen nur die in Betracht, welche in schwach saurer, bzw. schwach alkalischer Lösung stark giftig sind. Es sind das nur: arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, Hydrazin, Hydroxylamin und Kohlenoxyd.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, der Jagor-Stiftung für die gütige Unterstützung zu danken, die sie unsern Versuchen zugewandt hat.

Chem. Abteilung des Mykologischen Instituts der Kgl. Forstakademie.
Hann. Münden.

Über den Einfluss kolloidaler Substanzen auf die Überführungszahl und das Leitvermögen einiger Elektrolyte[1]).

Von

Paul Richter.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 5. 12.)

Inhalt:

Einleitende Bemerkungen. — I. Die Überführungszahl. a) Der Überführungsapparat. b) Versuchsanordnung. c) Berechnung der Überführungszahl. d) Herstellung der Lösungen. e) Analysen. f) Ergebnisse. — II. Das elektrische Leitvermögen und die innere Reibung. a) Widerstandsbestimmungen. b) Das Widerstandsgefäss. c) Bestimmung der Widerstandskapazität. d) Ergebnisse. e) Bestimmung der innern Reibung. — III. Einige kataphoretische und ultramikroskopische Untersuchungen. — Zusammenstellung der gefundenen Resultate.

Einleitende Bemerkungen.

Seit Kohlrausch[2]) die grundlegenden Beziehungen zwischen den Hittorfschen[3]) Überführungszahlen und dem elektrischen Leitvermögen aufgedeckt hat, ist die Bedeutung dieser Konstanten erheblich gestiegen, und das Interesse für ihre Ermittlung hat weit um sich gegriffen. Mit grossem Eifer hat man sich der Erforschung dieses Gegenstands gewidmet und ihn mit einer solchen Gründlichkeit und Genauigkeit bearbeitet, dass man einen wesentlichen Teil des Gebiets — die wässerigen Lösungen bei „Zimmertemperatur" — wohl als abgebaut betrachten kann. Auch Untersuchungen, die sich damit befassen, die Einflüsse kleiner Mengen eines Nichtleiters auf die Überführungszahl und auf das elektrische Leitvermögen festzustellen, sind, besonders in den letzten Jahren, mehrfach ausgeführt worden. Ich verweise hier auf die in ziemlicher Vollständigkeit zusammengestellte diesbezügliche Literatur in

[1]) Gekürzte Diss. Halle 1912. Die experimentellen Untersuchungen sind im Wintersemester 1910/11 im physikalischen Institut der Universität Halle a. S. ausgeführt worden.

[2]) Wied. Ann. **6**, 167 (1879).

[3]) Pogg. Ann. **89**, 177; **98**, 1; **103**, 1; **106**, 337, 513 (1853—1859). Abdruck in Ostwalds Klass. der ex. Wiss. Nr. 21 u. 23.

Eisensteins[1]): „Über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen", und begnüge mich damit, die dort gemachte Literaturzusammenstellung durch Angabe der seit jener Zeit erschienenen wichtigern Arbeiten zu vervollständigen.

1. H. Jones und Ch. Lindsay: „Eine Studie über das Leitvermögen einiger Salze in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und in Mischungen dieser Lösungen", Amer. Chem. Journ. **28**, 329 (1902).
2. W. A. Roth: „Elektrisches Leitvermögen von *KCl* in Wasser-Äthylalkoholgemischen", Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 209 (1902).
3. L. Kahlenberg u. O. E. Ruhoff: „Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Amylamin", Journ. phys. Chem. **7**, 257 (1903).
4. H. E. Patten: „Einfluss des Lösungsmittels auf die elektrolytische Leitung", Journ. phys. Chem. **6**, 554 (1902).
5. Carrara: „Einfluss des Lösungsmittels auf die Überführungszahlen", Gazz. chim. **33**, 241 (1903).
6. A. Charpentier: „Elektrolytische Wanderung gewisser Ionen in Gelatine" Compt. rend. **136**, 1652 (1903).
7. A. Lobry de Bruyn und J. Jungius: „Über die elektrische Leitfähigkeit der Hydrate des Nickelsulfats in Lösung von Methylalkohol", Rec. trav. chim. **22**, 426 (1903).
8. E. C. Franklin und H. P. Cady: „Über die Geschwindigkeit der Ionen von in flüssigem Ammoniak gelösten Salzen", Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 499 (1904).
9. C. Dempwolff: „Ionenwanderung in Methylalkohol als Lösungsmittel", Phys. Zeitschr. **5**, 637 (1904).
10. B. Schapire: „Beiträge zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen", Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 513 (1904).
11. H. C. Jones und H. P. Bassett: „Bestimmung der relativen Geschwindigkeit der Ionen des Silbernitrats in Mischungen der Alkohole mit Wasser, und die Leitfähigkeit solcher Lösungen", Amer. Chem. Journ. **32**, 522 (1904).
12. H. C. Jones und E. C. Bingham: „Leitfähigkeit und Zähigkeit gewisser Salze in Mischungen von Aceton mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser", Amer. Chem. Journ. **34**, 481 (1905).
13. H. C. Jones und Ch. A. Rouiller: „Die relative Wanderungsgeschwindigkeit des Silbernitrations in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton und in den Mischungen dieser Lösungsmittel, sowie die Leitfähigkeit genannter Lösungen", Amer. Chem. Journ. **36**, 427 (1906).
14. H. J. Jones, E. C. Bingham und L. Mc Master: „Über die Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in den Lösungsgemischen Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton", Amer. Chem. Journ. **57**, 193 (1906).
15. H. J. Jones und L. Mc Master: „Leitfähigkeit und Zähigkeit von Lösungen gewisser Salze in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und binären Mischungen dieser Lösungsmittel", Amer. Chem. Journ. **36**, 325 (1906).

[1]) Diss. phil. Berlin 1902.

16. A. Dumanski: „Über die Leitfähigkeit der Elektrolyte in wässerigen Lösungen von Gelatine", Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 553 (1907).
17. A. Dumanski: „Leitfähigkeit von Elektrolyten in wässerigen Gelatinelösungen", Journ. russ. phys. chem. Ges. **39**, Chem. T. 1397 (1907).
18. M. R. Schmidt und H. C. Jones: „Leitfähigkeit und Reibung in Lösungsmittelgemischen, die Glycerin enthalten", Amer. Chem. Journ. **42**, 37 (1909).

Jedoch erstrecken sich, wie aus der angegebenen Literatur ersichtlich ist, die weitaus meisten Untersuchungen dieses Gebiets auf die Feststellung von Alkoholeinflüssen; nur vereinzelt werden Einflüsse von andern Flüssigkeiten wie Benzol, Toluol, Glycerin, Ammoniak und dergleichen untersucht; und kaum nennenswert sind die wenigen Arbeiten, die die beeinflussende Wirkung organischer Kolloide zum Gegenstand ihrer Untersuchung machen.

Da es nun aber, besonders seit den schon erwähnten bahnbrechenden Untersuchungen von Kohlrausch, von ausserordentlichem Werte ist, ein möglichst umfassendes Zahlenmaterial auch auf diesem Gebiete zu erhalten, habe ich mich der Aufgabe unterzogen, durch einige genaue Messungen zur Ausfüllung der hier vorhandenen grossen Lücke beizutragen.

I. Die Überführungszahl.

a) Der Überführungsapparat.

Nach Vorversuchen mit andern Apparaten hat sich der dem Lenzschen[1]) nachgebildete, von Jahn[2]) mehrfach verbesserte Apparat von Hopfgartner[3]) als am besten geeignet für die vorliegenden Untersuchungen erwiesen. Er besteht ganz aus Glas und setzt sich aus zwei Hauptteilen zusammen: dem Anodengefäss und demjenigen Teil, der die Kathodenflüssigkeit und die sogenannte „neutrale Schicht" aufzunehmen hat. Das Anodengefäss *A* hat die Form der bekannten Erlenmeyerschen Kolben. Es ist unten seitlich mit einem zur Aufnahme der Anode bestimmten Tubulus *G* versehen. Als Anode wurde ein Zinkstab,

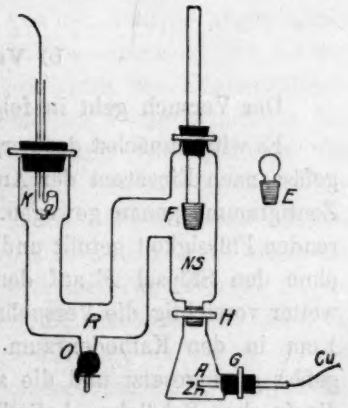


Fig. 1.

[1]) Beibl. **7**, 403 (1883).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 673 (1901).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 115 (1898).

an den für die Stromzuleitung ein Kupferdraht angelötet war, benutzt. Sie wurde in den Tubulus G mittels eines gut schliessenden Gummipfropfens eingesetzt. In den Hals H des Kolbens ist der Aufsatz NS eingeschliffen und dadurch eine gutschliessende Verbindung des Anodengefässes mit dem zweiten Hauptteile des Apparats hergestellt. Weiter ist an das zur Aufnahme der „Neutralschicht" bestimmte Mittelstück NS das U-förmige bei K erweiterte Rohr R angeschmolzen, an dessen tiefstem Punkt sich eine durch einen Quetschhahn verschliessbare Ausflussöffnung O befindet. K stellt den Kathodenraum dar. Als Kathode diente in dem Gefäss g befindliches Quecksilber, das, um die lästige Gasentwicklung an der Kathode nach Möglichkeit hintanzuhalten, ungefähr $^1/_2$ cm hoch mit einer öldicken Lösung von Zinkchlorid überschichtet wurde. Die Ableitung des Stroms wurde durch einen in den engen Ansatz von g hineingesteckten Kupferdraht vermittelt. Der Inhalt des Mittelstücks NS kann nach Bedarf durch Herabsenken des an einem Glasstab angebrachten eingeschliffenen Stöpsels F von A abgesperrt werden. Zur Vervollständigung des Apparats gehört noch ein in den Hals H des Anodengefässes eingeschliffener Glasstopfen E.

Bei Verwendung dieses Apparats können durch Bildung basischer Salze an der Zinkanode Fehler entstehen. Mit Anwendung einer schwach amalgamierten Anode lässt sich das Auftreten dieser Salze jedoch leicht verhindern.

b) Versuchsanordnung.

Der Versuch geht in folgender Weise vor sich:

Es wird zunächst das sorgfältig gesäuberte und getrocknete Anodengefäss nach Einsetzen der Anode und des geschliffenen Stöpsels E auf Zentigramme genau gewogen. Hierauf wird es mit der zu elektrolysierenden Flüssigkeit gefüllt und an Stelle des Glasstopfens der Teil $NSRK$ ohne den Stöpsel F auf den Schliff gesetzt. Von NS her wird nun weiter vorsichtig die Versuchslösung eingefüllt, bis ihr Niveau ungefähr 1 cm in den Kathodenraum hineinragt. Dann wird das Elektrodengefäss g eingesetzt und die zu elektrolysierende Lösung vorsichtig auf die in dem Schälchen befindliche Chlorzinklösung aufgeschichtet, und zwar so weit, dass sie noch einige Zentimeter über den obern Rand des Schälchens reicht. Die Übereinanderschichtung gelingt sehr leicht, d. h. man erhält eine scharfe Trennungsschicht zwischen ihnen, wenn man eine feine Korkscheibe auf dem konzentrierten Zinkchlorid schwimmen lässt. Beim Einfüllen der Lösung muss übrigens sorgfältig darauf ge-

achtet werden, dass keine Luftblasen an den Wänden des Gefässes haften bleiben.

Der gefüllte Überführungsapparat wird nun mit den Polen der Leitung verbunden, vor ihn wird noch ein Silbervoltameter und ein Ampèremeter in den Stromkreis geschaltet und darauf der Strom geschlossen. Ist genügend Silber im Voltameter reduziert worden, so wird der Strom unterbrochen, der Stöpsel F durch vorsichtiges Senken in den Schliff des Mittelstücks eingedreht und hierdurch die Anodenflüssigkeit vollständig von der übrigen Lösung getrennt. Darauf lässt man die Kathodenflüssigkeit durch die Ausflussöffnung O ab, hebt den Teil $NSRK$ von dem Anodengefäss und lässt durch Lüften des Glasstöpsels F die neutrale Schicht in ein reines, trockenes, gut verschliessbares Gefäss ausfliessen, woselbst sie zur Analyse aufbewahrt wird. Um die Anodenflüssigkeit späterhin durch Schütteln genügend mischen zu können, pipettiert man von ihrer Oberfläche ungefähr 10 ccm, die ja noch zur neutralen Schicht gehören, heraus. Dann trocknet man den Hals des Anodengefässes sorgfältig mit Filtrierpapier, schliesst es durch den Stopfen E und bringt es auf die Wage. Diese Wägung zusammen mit der ersten liefert bei Berücksichtigung der in Lösung gegangenen Menge des Anodenmetalls das Gewicht der Anodenflüssigkeit nach der Elektrolyse. Durch kräftiges Schütteln wird nun der Anodeninhalt gleichmässig durchgemischt und darauf analysiert. Die ursprüngliche Lösung ist ebenfalls analysiert worden. Aus der Analyse abgewogener Teile der Flüssigkeit erkennen wir die Zusammensetzung der Lösung vor und nach der Elektrolyse und können somit die Konzentrationsänderung ermitteln, die die Lösung während des Versuchs erlitten hat, d. h. wir finden auf diese Weise die übergeführte Anionenmenge. Die ausgeschiedene Anionenmenge wird aus dem Gewicht des im Voltameter reduzierten Silbers berechnet. Die neutrale Schicht muss während des Versuchs unverändert geblieben sein, d. h. ihre Analyse muss dieselbe Zusammensetzung zeigen wie die ursprüngliche Lösung. Ist das nicht der Fall, so ist der Versuch als verfehlt anzusehen. Es sind nur solche Versuche als gelungen betrachtet worden, bei denen die Zusammensetzung der neutralen Schicht höchstens um 0·2% von der der urprünglichen Lösung abwich.

Bei den vorliegenden Untersuchungen ist der Strom der Halleschen Zentrale mit 220 Volt Spannung benutzt worden; die angewandte Stromstärke betrug 0·02 Amp. Alle nachstehenden Versuchsresultate beziehen sich auf eine Temperatur von 18°.

c) Berechnung der Überführungszahl.

Es soll an einem Beispiel gezeigt werden, wie aus den gegebenen Daten die Überführungszahl berechnet worden ist. Die untersuchte Flüssigkeit ist eine $^1/_{20}$-norm. *LiCl*-Lösung.

Analyse der ursprünglichen Lösung.

10 ccm[1]) wogen	9·9664 g
sie enthielten	0·01840 *Cl*
d. h.	0·02205 g *LiCl*

Die ursprüngliche Lösung enthielt demnach auf 10 ccm 9·9443 g H_2O.

Analyse der neutralen Schicht.

10 ccm wogen	9·9669 g
sie enthielten	0·01842 g *Cl*

Der Versuch ist also gelungen.

Voltameter.

Es wurden 0·1566 g *Ag* im Voltameter reduziert. Im Anodenraum wird die äquivalente Menge *Cl* ausgeschieden; in diesem Falle ist also 0·05145 g *Cl* ausgeschieden worden, und zwar in Form von $ZnCl_2$.

Analyse der Anodenflüssigkeit.

Die Anodenflüssigkeit wog	160·571 g
10 ccm wogen	9·9704 g
sie enthielten	0·02060 g *Cl*
d. h. die gesamte Anodenflüssigkeit enthielt	0·3317 g *Cl*

Hiervon sind, wie die Voltameterberechnung ergeben hat, 0·05145 g an *Zn* gebunden; also bleiben nur noch 0·28025 g *Cl*, die an *Li* gebunden sind; und diese geben 0·3357 g *LiCl*. Demnach enthielt die gesamte Anodenflüssigkeit:

$$160{\cdot}571 - (0{\cdot}05145 + 0{\cdot}3357) =$$
$$160{\cdot}571 - 0{\cdot}38715 =$$
$$160{\cdot}184\text{ g } H_2O.$$

Wie oben berechnet, enthielten die:

160·184 g H_2O 0·3317 g *Cl*.

Vor der Elektrolyse enthielten:

160·184 g H_2O 0·2963 g *Cl*.

d. h. es sind während der Elektrolyse übergeführt worden 0·0354 g *Cl*.

[1]) Zur Messung dienten auf Abstrich geeichte Pipetten.

Und hieraus folgt nach der Hittorfschen Definition der Überführungszahl (Verhältnis der übergeführten zur ausgeschiedenen Anionenmenge):

$$n_a = \frac{0{\cdot}0354}{0{\cdot}05145} = 0{\cdot}6879.$$

d) Herstellung der Lösung.

Die zur Untersuchung gelangenden Elektrolyte waren *LiCl*, *KCl* *HCl*. Es waren reine Mercksche Präparate, und es ist nicht für nötig befunden worden, die Salze umzukristallisieren. Das *LiCl* wurde vor der Wägung und Lösung zweckmässig zu starker Glut erhitzt und darauf im Exsikkator abgekühlt. Von den Elektrolyten wurden $^1/_{10}$-norm. wässerige Lösungen hergestellt. Das Lösungswasser wurde von W. Kathe-Halle bezogen und ist, da es eine Leitfähigkeit von nur $4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ besass, ohne weiteres benutzt worden.

Die benutzten indifferenten Substanzen waren: ein Pepton, Agar-Agar, Gelatineleim und Gummi arabicum. Das als purissimum aus dem physiologisch-chemischen Laboratorium des Dr. G. Grübler-Dresden bezogene Pepton besass von vornherein eine ausserordentlich geringe Leitfähigkeit und konnte deshalb ohne weitere vorherige Behandlung benutzt werden; ebenso das Mercksche Agar. Die beiden andern Merckschen Präparate dagegen, der Gelatineleim und das Gummi arabicum, zeigten noch eine verhältnismässig hohe Leitfähigkeit, weshalb sie vor Herstellung der Lösung erst so lange dialysiert wurden, bis die Leitfähigkeit zweckentsprechend gering war.

Die Lösungen dieser Substanzen sind nun in folgender Weise hergestellt worden: Eine bestimmte Menge des Kolloids wurde in einer bestimmten Menge kochenden Wassers gelöst, die Lösung nach dem Erkalten an der Wasserstrahlpumpe filtriert und dann die Konzentration durch Eindampfen eines abgemessenen Volumens Lösung bei 80° und durch Wägung des Rückstands bestimmt. Die Bestimmung wurde drei- bis viermal ausgeführt und aus den erhaltenen Resultaten, die nur um einige Zehntelmilligramm voneinander abwichen, das Mittel genommen. Die so hergestellte Ausgangslösung wurde dann dazu benutzt, die andern weniger konzentrierten Lösungen durch Verdünnen daraus zu gewinnen, und zwar ist dabei folgendermassen verfahren worden: Es wurden 500, bzw. 250, 125, 62·5, 31·25 ccm der Lösung genau gemessen, in Literkolben gefüllt und diese dann unter kräftigem Umschütteln mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Bezeichnen wir der Bequem-

lichkeit wegen die ursprüngliche Lösung mit $^1/_1$-konzentriert, so haben wir also hiermit die Konzentrationsgrade:

$^1/_1$ $^1/_2$ $^1/_4$ $^1/_8$ $^1/_{16}$ $^1/_{32}$

erhalten.

Und nun wurden folgende zur Untersuchung gelangenden Lösungsgemische hergestellt:

500 ccm	$^1/_{10}$-norm.	Elektrolytlösung	+	500 ccm	H_2O		
500 „	„	„	+	500 „	$^1/_1$	konz.	Kolloidlösung
500 „	„	„	+	500 „	$^1/_2$	„	„
500 „	„	„	+	500 „	$^1/_4$	„	„
500 „	„	„	+	500 „	$^1/_8$	„	„
500 „	„	„	+	500 „	$^1/_{16}$	„	„
500 „	„	„	+	500 „	$^1/_{32}$	„	„

Wir haben so also Lösungen gleichen Äquivalentgehalts ($^1/_{20}$-norm.!) mit verschieden starken Kolloidzusätzen. Und der Einfluss des Kolloids auf die Überführungszahl des Elektrolyten ist nun in der Weise bestimmt worden, dass zuerst die Überführungszahl des betreffenden reinen ($^1/_{20}$-norm.!) Elektrolyten festgestellt wurde und dann die der obigen Gemische. Für die Herstellung sämtlicher Lösungen sind genau geeichte Pipetten und Masskolben benutzt worden. Um jeden Wechsel an Gehalt durch Verdunstung zu verhindern, wurden die Lösungen in Flaschen mit gut eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt.

e) Analysen.

In der vorliegenden Arbeit wurden stets die Überführungszahlen des Anions bestimmt; d. h. es ist bei allen Untersuchungen die Änderung des Chlorgehalts der Lösungen festgestellt worden. Diese Feststellung verursachte zunächst einige Schwierigkeiten. Bei Salzsäuregemischen konnte nach der gewöhnlich für Chlorbestimmungen angewendeten Volhardschen Methode titriert werden. Man lässt hierbei zu der abgemessenen Menge des Salzsäuregemisches einen Überschuss von Silbernitrat, dessen Titer mit sorgfältig gereinigtem Kaliumchlorid möglichst genau festgestellt worden ist, aus der Bürette zutropfen. Dann setzt man 15 bis 20 Tropfen einer konzentrierten Lösung von Eisenammoniakalaun und 3 bis 4 ccm reiner verdünnter Salpetersäure hinzu und titriert mit Rhodankaliumlösung von bekanntem Faktor das überschüssige Silbernitrat zurück. Der Farbenumschlag ist bei Einhaltung der erforderlichen Vorsichtsmassregeln ein ausserordentlich scharfer. Bei den *KCl*- und *LiCl*-Lösungen konnte die Methode jedoch nicht benutzt werden. Hier bildete

sich nämlich unter der Einwirkung des anwesenden Kolloids Ferrirhodanit, das sich niederschlug, sich mit dem Silbernitrat verband und dadurch die titrierte Flüssigkeit immer wieder entfärbte. Es war also auf diese Weise kein scharf erkennbarer Farbenumschlag zu erhalten, und deshalb die Methode unbrauchbar.

Auch die dann versuchte Titration nach Gay-Lussac bewährte sich nicht, da sich die Ausfällungen zu schlecht abschieden, und daher auch hier kein rechter Farbenumschlag festzustellen war.

Es wurde deshalb zu einem dritten Mittel, zu der Methode nach Mohr, gegriffen: Man versetzt eine mit der Pipette genau abgemessene Menge des Elektrolyten mit einigen Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung und lässt dann Silbernitrat zufliessen. Es entsteht dabei an der Einfallsstelle eine rote Färbung von Silberchromat, die beim Umrühren sofort verschwindet, weil sich das Silberchromat mit dem $LiCl$, bzw. KCl zu Silberchlorid und Lithiumchromat, bzw. Kaliumchromat umsetzt; es wird:

$$Ag_2CrO_4 + 2\,LiCl = 2\,AgCl + Li_2CrO_4,$$
$$Ag_2CrO_4 + 2\,KCl = 2\,AgCl + K_2CrO_4,$$

ist aber alles Chlor in Chlorsilber übergeführt worden, so erzeugt der nächste Tropfen Silbernitrat eine bleibende rötliche Färbung der Flüssigkeit. — Die erhaltenen Resultate waren recht genau und gut brauchbar.

Es musste natürlich auf die grösstmögliche Genauigkeit der Analysen grosse Sorgfalt verwendet werden. Da die Überführungszahl doch immer aus der Differenz von zwei in der Regel nicht sehr weit auseinanderliegenden Konzentrationen berechnet wird, liegt es auf der Hand, dass kleine, kaum vermeidliche Analysenfehler grosse Abweichungen in den Schlussresultaten bedingen. Es wurden deshalb stets Parallelanalysen angestellt und Analysen, die stärker als 0·25 % des Werts voneinander abwichen, nicht in Rechnung gesetzt; da ferner die Erkennung des Farbenumschlags sehr von dem subjektiven Empfinden des Beobachters und von der Beleuchtung abhängig ist, wurde Sorge dafür getragen, dass die Titration der Anodenflüssigkeit stets neben der der ursprünglichen Lösung vorgenommen werden konnte, d. h. es wurde stets mit sogenannten „Einstell-Lösungen" gearbeitet. Wenn nämlich der durch die genannten Einwirkungen entstehende, immerhin nicht grosse Beobachtungsfehler die Analysenresultate alle in derselben Richtung beeinflusst, wird — wie eine einfache Rechnung zeigt — die Überführungszahl selbst sehr wenig oder gar nicht geändert.

f) Ergebnisse.

Der Einfluss der Kolloide auf die Überführungszahl ist in zweifacher Beziehung untersucht worden. Es ist einerseits beobachtet worden, wie die Überführungszahl durch verschieden starken Zusatz eines und desselben Kolloids beeinflusst wird, und dann, wie sie sich bei Zusätzen verschiedener Kolloide verhält.

Die zunächst festgestellten Anionenüberführungszahlen der reinen Elektrolyte waren:

für $^1/_{20}$-norm.	*LiCl*	0·6879
„ „	*KCl*	0·5150
„ „	*HCl*	0·1721

Es wurde gefunden, dass die Überführungszahl des Anions durch den Zusatz von Nichtleitern verkleinert wird.

Siehe hierzu die Tabellen 1 bis 10, deren einzelne Spalten folgende Bedeutung haben:

a gibt die Nr. der Lösung an,
b die Nr. des Versuchs,
c den Kolloidgehalt in Gewichtsprozenten,
d_1 das Gewicht von 10 ccm Lösung vor der Elektrolyse,
d_2 das Gewicht von 10 ccm Lösung nach der Elektrolyse,
e die g *Cl* der Analyse der ursprünglichen Lösung (Mittel),
Ag die im Voltameter abgeschiedene Silbermenge (in g),
f die g *Cl* der Analyse der Anodenflüssigkeit (Mittel),
g das Gewicht der Anodenflüssigkeit,
n_a die Überführungszahl des Chlors (Einzelwerte und Mittel).

Aus den Tabellen ergibt sich:

1. dass bei Anwendung eines und desselben Kolloids die verkleinernde Beeinflussung um so stärker ist, je grösser die Menge des zugesetzten Kolloids ist,

2. dass die Verkleinerung der Überführungszahl wechselt je nach der Natur des Nichtleiters,

3. dass die vier untersuchten Nichtleiter Agar-Agar, Gelatineleim, Gummi arabicum und Pepton eine Reihe derart bilden, dass Agar-Agar die Überführungszahl am meisten, Pepton sie am wenigsten verkleinert.

Die Überführungszahl ist also nicht — wie Lenz u. a. annehmen — von dem Gehalt des zugesetzten Nichtleiters unabhängig, sondern die Überführungszahl des Anions fällt regelmässig mit wachsendem Kolloidgehalt, und zwar annähernd proportional mit ihm. Zu demselben Ergebnis sind die meisten Bearbeiter dieses Gebiets gelangt, so z. B.

Tabelle 1.

LiCl + Pepton.

a	*b*	*c*	d_1	d_2	*e*	*Ag*	*f*	*g*	n_a	
I	1	0·0380	9·9312	9·9348	0·01767	0·1576	0·01956	197·030	0·6741	0·6739
	2		9·9311	9·9539	0·01759	0·1555	0·01936	196·968	0·6737	
	3		9·9211	9·9603	0·01758	0·1568	0·01945	196·989	0·6739	
II	1	0·0769	9·9273	9·9412	0·01760	0·1519	0·01932	196·951	0·6674	0·6676
	2		9·9300	9·9506	0·01750	0·1576	0·01928	196·639	0·6679	
	3		9·9281	9·9482	0·01758	0·1544	0·01933	196·603	0·6675	
III	1	0·1520	9·9412	9·9573	0·01767	0·1576	0·01935	205·800	0·6606	0·6606
	2		9·9432	9·9555	0·01769	0·1555	0·01935	205·742	0·6605	
	3		9·9394	9·9592	0·01765	0·1568	0·01933	205·903	0·6608	
IV	1	0·3048	9·9313	9·9560	0·01777	0·1544	0·01941	206·809	0·6551	0·6554
	2		9·9212	9·9600	0·01766	0·1576	0·01936	206·679	0·6557	
	3		9·9233	9·9438	0·01778	0·1519	0·01939	206·902	0·6554	
V	1	0·6080	9·9452	9·9603	0·01788	0·1576	0·02007	161·661	0·6528	0·6528
	2		9·9377	9·9623	0·01795	0·1555	0·02004	161·687	0·6526	
	3		9·9298	9·9578	0·01789	0·1568	0·02002	161·588	0·6530	
VI	1	1·2166	9·9164	9·9412	0·01810	0·1519	0·02015	161·640	0·6494	0·6493
	2		9·9164	9·9506	0·01797	0·1576	0·02010	161·651	0·6490	
	3		9·9258	9·9443	0·01818	0·1544	0·02019	161·582	0·6495	

Tabelle 2.

LiCl + Gummi arabicum.

a	*b*	*c*	d_1	d_2	*e*	*Ag*	*f*	*g*	n_a	
I	1	0·4617	9·9411	9·9712	0·01789	0·1540	0·01964	197·036	0·6820	0·6822
	2		9·9424	9·9698	0·01780	0·1578	0·01964	197·724	0·6826	
	3		9·9428	9·9686	0·01785	0·1544	0·01964	196·831	0·6819	
II	1	0·9230	9·9399	9·9751	0·01779	0·1623	0·01968	197·531	0·6799	0·6794
	2		9·9399	9·9724	0·01786	0·1591	0·01972	197·025	0·6795	
	3		9·9410	9·9731	0·01777	0·1604	0·01964	197·126	0·6789	
III	1	1·8468	9·9417	9·9684	0·01788	0·1540	0·01954	207·263	0·6649	0·6646
	2		9·9410	9·9731	0·01782	0·1578	0·01958	206·934	0·6645	
	3		9·9409	9·9724	0·01785	0·1544	0·01954	207·412	0·6644	
IV	1	3·6930	9·9413	9·9692	0·01778	0·1623	0·01952	207·165	0·6564	0·6567
	2		9·9424	9·9671	0·01780	0·1591	0·01950	207·374	0·6568	
	3		9·9426	9·9698	0·01782	0·1604	0·01954	207·128	0·6570	
V	1	7·3802	9·9406	9·9734	0·01755	0·1540	0·01963	159·264	0·6424	0·6424
	2		9·9399	9·9793	0·01746	0·1578	0·01970	160·015	0·6428	
	3		9·9412	9·9745	0·01761	0·1544	0·01970	159·162	0·6421	
VI	1	14·7722	9·9424	9·9634	0·01785	0·1623	0·01995	161·812	0·6264	0·6263
	2		9·9434	9·9712	0·01782	0·1591	0·01988	161·846	0·6262	
	3		9·9433	9·9675	0·01774	0·1604	0·01982	161·803	0·6263	

Tabelle 3.

LiCl + Gelatineleim.

a	*b*	*c*	d_1	d_2	*e*	*Ag*	*f*	*g*	n_a	
I[1])	1	0·4076	9·9322	9·9616	0·01603	0·1572	0·01826	161·234	0·6828	0·6826
	2		9·9313	9·9637	0·01607	0·1562	0·01829	161·390	0·6824	
II[1])	1	0·8158	9·9296	9·9640	0·01537	0·1523	0·01749	161·142	0·6704	0·6705
	2		9·9306	9·9639	0·01533	0·1558	0·01751	160·923	0·6706	
III	1	1·6303	9·9403	9·9646	0·01610	0·1572	0·01780	205·213	0·6575	0·6574
	2		9·9324	9·9656	0·01617	0·1562	0·01787	205·146	0·6569	
	3		9·9414	9·9673	0·01616	0·1569	0·01785	205·202	0·6578	
IV	1	3·2608	9·9334	9·9660	0·01666	0·1523	0·01827	205·137	0·6368	0·6375
	2		9·9320	9·9675	0·01590	0·1558	0·01754	205·213	0·6379	
	3		9·9392	9·9684	0·01601	0·1541	0·01762	205·144	0·6378	
V	1	6·5220	9·9358	9·9687	0·01642	0·1572	0·01808	197·163	0·6296	0·6294
	2		9·9345	9·9675	0·01612	0·1562	0·01780	197·372	0·6290	
	3		9·9354	9·9690	0·01635	0·1569	0·01804	197·624	0·6296	
VI	1	13·0120	9·9395	9·9698	0·01603	0·1523	0·01760	197·613	0·6015	0·6015
	2		9·9404	9·9704	0·01584	0·1558	0·01745	197·414	0·6012	
	3		9·9419	9·9715	0·01615	0·1541	0·01774	197·638	0·6018	

Tabelle 4.

LiCl + Agar-Agar.

a	*b*	*c*	d_1	d_2	*e*	*Ag*	*f*	*g*	n_a	
I	1	0·0180	9·9308	9·9679	0·01633	0·1584	0·01861	160·831	0·6835	0·6834
	2		9·9324	9·9672	0·01675	0·1570	0·01900	161·218	0·6832	
	3		9·9337	9·9683	0·01694	0·1578	0·01920	161·734	0·6836	
II	1	0·0375	9·9329	9·9692	0·01716	0·1554	0·01935	160·911	0·6736	0·6738
	2		9·9334	9·9675	0·01705	0·1564	0·01924	161·202	0·6738	
	3		9·9345	9·9694	0·01704	0·1560	0·01923	161·146	0·6739	
III	1	0·0736	9·9376	9·9712	0·01705	0·1584	0·01878	205·782	0·6647	0·6643
	2		9·9374	9·9703	0·01715	0·1570	0·01887	206·341	0·6639	
	3		9·9354	9·9708	0·01702	0·1578	0·01874	205·974	0·6643	
IV	1	0·1460	9·9391	9·9699	0·01749	0·1554	0·01914	206·401	0·6482	0·6485
	2		9·9392	9·9687	0·01732	0·1564	0·01900	206·239	0·6487	
	3		9·9400	9·9678	0·01732	0·1560	0·01896	206·316	0·6486	
V	1	0·2928	9·9368	9·9698	0·01718	0·1584	0·01887	197·214	0·6199	0·6198
	2		9·9371	9·9704	0·01780	0·1570	0·01948	197·239	0·6198	
	3		9·9347	9·9692	0·01728	0·1578	0·01896	196·216	0·6197	
VI	1	0·5840	9·9414	9·9692	0·01759	0·1554	0·01916	197·135	0·5821	0·5825
	2		9·9423	9·9694	0·01768	0·1564	0·01924	197·224	0·5824	
	3		9·9413	9·9689	0·01773	0·1560	0·01930	196·930	0·5830	

[1]) Die Versuche Nr. 3 bei den Lösungen Nr. I und II ergaben (vermutlich weil die Gelatine verdorben war) gänzlich herausfallende Werte und sind unberücksichtigt geblieben.

Tabelle 5.

KCl + Pepton.

a	*b*	*c*	d_1	d_2	*e*	*Ag*	*f*	*g*	n_a	
I	1	0·0376	9·9523	9·9679	0·01696	0·1631	0·01862	161·148	0·4944	0·4948
	2		9·9512	9·9684	0·01702	0·1619	0·01867	160·998	0·4949	
	3		9·9501	9·9675	0·01716	0·1625	0·01882	161·163	0·4951	
II	1	0·0776	9·9524	9·9703	0·01717	0·1598	0·01878	161·298	0·4867	0·4863
	2		9·9531	9·9705	0·01720	0·1612	0·01882	161·174	0·4860	
	3		9·9529	9·9700	0·01709	0·1603	0·01872	160·836	0·4861	
III	1	0·1532	9·9587	9·9691	0·01785	0·1631	0·01911	205·971	0·4802	0·4804
	2		9·9577	9·9688	0·01790	0·1619	0·01916	205·883	0·4810	
	3		9·9571	9·9673	0·01780	0·1625	0·01905	205·962	0·4800	
IV	1	0·3045	9·9576	9·9676	0·01757	0·1598	0·01879	206·262	0·4752	0·4756
	2		9·9586	9·9685	0·01759	0·1612	0·01882	206·175	0·4756	
	3		9·9613	9·9677	0·01770	0·1603	0·01892	206·162	0·4759	
V	1	0·6089	9·9589	9·9690	0·01768	0·1631	0·01898	196·766	0·4716	0·4715
	2		9·9601	9·9687	0·01766	0·1619	0·01894	196·867	0·4714	
	3		9·9569	9·9679	0·01772	0·1625	0·01892	197·232	0·4716	
VI	1	1·2164	9·9548	9·9704	0·01750	0·1598	0·01878	197·342	0·4684	0·4681
	2		9·9537	9·9698	0·01763	0·1612	0·01891	196·934	0·4678	
	3		9·9523	9·9702	0·01754	0·1603	0·01882	197·218	0·4682	

Tabelle 6.

KCl + Gummi arabicum.

a	*b*	*c*	d_1	d_2	*e*	*Ag*	*f*	*g*	n_a	
I	1	0·4627	9·9586	9·9762	0·01709	0·1599	0·01879	160·817	0·5117	0·5116
	2		9·9589	9·9773	0·01705	0·1590	0·01874	160·612	0·5114	
	3		9·9603	9·9785	0·01708	0·1592	0·01878	160·897	0·5116	
II	1	0·9246	9·9556	9·9782	0·01702	0·1577	0·01867	160·716	0·5023	0·5023
	2		9·9562	9·9780	0·01703	0·1587	0·01870	160·924	0·5024	
	3		9·9573	9·9770	0·01700	0·1582	0·01865	160·814	0·5022	
III	1	1·8453	9·9572	9·9812	0·01739	0·1599	0·01878	206·034	0·4967	0·4965
	2		9·9577	9·9804	0·01755	0·1590	0·01884	206·264	0·4965	
	3		9·9544	9·9809	0·01758	0·1592	0·01887	206·175	0·4963	
IV	1	3·6978	9·9566	9·9802	0·01744	0·1577	0·01870	206·112	0·4852	0·4854
	2		9·9567	9·9794	0·01757	0·1587	0·01884	206·214	0·4856	
	3		9·9557	9·9798	0·01750	0·1582	0·01876	206·208	0·4854	
V	1	7·3852	9·9583	9·9795	0·01750	0·1599	0·01881	196·815	0·4780	0·4783
	2		9·9583	9·9802	0·01742	0·1590	0·01872	196·726	0·4782	
	3		9·9579	9·9806	0·01745	0·1592	0·01876	196·914	0·4786	
VI	1	14·7735	9·9561	9·9812	0·01754	0·1577	0·01872	196·815	0·4351	0·4348
	2		9·9565	9·9810	0·01756	0·1587	0·01876	196·906	0·4347	
	3		9·9559	9·9814	0·01752	0·1582	0·01870	196·726	0·4346	

Tabelle 7.

KCl + Gelatineleim.

a	*b*	*c*	d_1	d_2	*e*	*Ag*	*f*	*g*	n_a	
I	1	0·4050	9·9567	9·9807	0·01663	0·1622	0·01838	160·912	0·5133	0·5137
	2		9·9562	9·9803	0·01663	0·1617	0·01836	161·230	0·5142	
	3		9·9559	9·9809	0·01659	0·1651	0·01832	161·179	0·5136	
II	1	0·8158	9·9556	9·9812	0·01658	0·1607	0·01829	161·216	0·5092	0·5090
	2		9·9558	9·9817	0·01659	0·1612	0·01831	161·224	0·5091	
	3		9·9560	9·9819	0·01654	0·1608	0·01826	161·198	0·5086	
III	1	1·6312	9·9553	9·9814	0·01690	0·1622	0·01824	206·203	0·5009	0·5010
	2		9·9536	9·9822	0·01693	0·1617	0·01827	206·126	0·5012	
	3		9·9546	9·9825	0·01696	0·1621	0·01831	206·155	0·5008	
IV	1	3·2600	9·9572	9·9826	0·01692	0·1607	0·01823	205·916	0·4944	0·4942
	2		9·9570	9·9815	0·01694	0·1612	0·01826	205·824	0·4938	
	3		9·9564	9·9824	0·01693	0·1608	0·01824	205·860	0·4943	
V	1	6·5218	9·9560	9·9817	0·01693	0·1622	0·01827	196·812	0·4789	0·4790
	2		9·9563	9·9824	0·01692	0·1617	0·01826	196·874	0·4789	
	3		9·9566	9·9815	0·01695	0·1621	0·01829	196·913	0·4793	
VI	1	13·0432	9·9567	9·9823	0·01714	0·1607	0·01831	196·924	0·4222	0·4223
	2		9·9567	9·9806	0·01719	0·1612	0·01838	196·898	0·4223	
	3		9·9570	9·9815	0·01707	0·1608	0·01832	196·876	0·4224	

Tabelle 8.

KCl + Agar-Agar.

a	*b*	*c*	d_1	d_2	*e*	*Ag*	*f*	*g*	n_a	
I	1	0·0186	9·9536	9·9798	0·01655	0·1589	0·01824	161·124	0·5072	0·5070
	2		9·9540	9·9787	0·01655	0·1579	0·01823	161·212	0·5070	
	3		9·9528	9·9783	0·01656	0·1586	0·01824	161·113	0·5068	
II	1	0·0367	9·9518	9·9805	0·01655	0·1560	0·01821	161·125	0·5034	0·5031
	2		9·9528	9·9794	0·01660	0·1574	0·01826	161·204	0·5031	
	3		9·9531	9·9809	0·01655	0·1562	0·01820	161·216	0·5029	
III	1	0·0738	9·9536	9·9796	0·01684	0·1589	0·01813	205·912	0·4962	0·4964
	2		9·9535	9·9789	0·01691	0·1579	0·01821	206·124	0·4964	
	3		9·9531	9·9792	0·01686	0·1586	0·01816	205·075	0·4966	
IV	1	0·1465	9·9548	9·9803	0·01706	0·1560	0·01829	206·224	0·4768	0·4769
	2		9·9542	9·9784	0·01713	0·1574	0·01836	206·117	0·4767	
	3		9·9547	9·9812	0·01711	0·1562	0·01834	206·215	0·4772	
V	1	0·2929	9·9551	9·9799	0·01714	0·1589	0·01841	197·113	0·4632	0·4631
	2		9·9550	9·9822	0·01714	0·1579	0·01840	197·074	0·4629	
	3		9·9560	9·9787	0·01706	0·1586	0·01832	197·170	0·4632	
VI	1	0·5839	9·9563	9·9784	0·01711	0·1560	0·01831	197·212	0·4468	0·4469
	2		9·9578	9·9792	0·01715	0·1574	0·01836	197·216	0·4472	
	3		9·9577	9·9790	0·01714	0·1562	0·01834	197·987	0·4467	

Tabelle 9.

HCl + Pepton.

a	*b*	*c*	d_1	d_2	*e*	*Ag*	*f*	*g*	n_a	
I	1	0·0378	9·9224	9·9483	0·01678	0·1563	0·01737	160·824	0·1703	0·1704
	2		9·9245	9·9521	0·01675	0·1559	0·01734	160·792	0·1706	
	3		9·9264	9·9498	0·01677	0·1567	0·01735	160·890	0·1704	
II	1	0·0760	9·9236	9·9512	0·01669	0·1543	0·01725	160·623	0·1665	0·1662
	2		9·9274	9·9534	0·01669	0·1540	0·01723	160·594	0·1660	
	3		9·9276	9·9521	0·01670	0·1544	0·01727	160·582	0·1661	
III	1	0·1528	9·9273	9·9498	0·01666	0·1563	0·01717	206·321	0·1617	0·1616
	2		9·9294	9·9492	0·01663	0·1559	0·01713	206·229	0·1613	
	3		9·9279	9·9489	0·01655	0·1567	0·01715	206·320	0·1618	
IV	1	0·3040	9·9288	9·9522	0·01668	0·1543	0·01718	206·261	0·1562	0·1559
	2		9·9283	9·9532	0·01673	0·1540	0·01723	206·299	0·1560	
	3		9·9279	9·9527	0·01672	0·1544	0·01722	206·281	0·1556	
V	1	0·6080	9·9326	9·9535	0·01688	0·1563	0·01730	197·440	0·1483	0·1486
	2		9·9336	9·9514	0·01686	0·1559	0·01727	197·437	0·1486	
	3		9·9339	9·9530	0·01691	0·1567	0·01732	197·421	0·1489	
VI	1	1·2173	9·9348	9·9499	0·01694	0·1543	0·01732	197·592	0·1402	0·1404
	2		9·9334	9·9491	0·01696	0·1540	0·01735	197·437	0·1403	
	3		9·9346	9·9483	0·01691	0·1544	0·01730	197·505	0·1407	

Tabelle 10.

HCl + Agar-Agar.

a	*b*	*c*	d_1	d_2	*e*	*Ag*	*f*	*g*	n_a	
I	1	0·0175	9·9317	9·9523	0·01676	0·1572	0·01734	160·924	0·1712	0·1710
	2		9·9329	9·9571	0·01678	0·1580	0·01737	160·811	0·1709	
	3		9·9304	9·9567	0·01672	0·1569	0·01730	160·900	0·1708	
II	1	0·0369	9·9341	9·9520	0·01670	0·1554	0·01725	160·837	0·1624	0·1623
	2		9·9277	9·9516	0·01680	0·1559	0·01735	160·896	0·1625	
	3		9·9295	9·9504	0·01677	0·1558	0·01732	160·884	0·1621	
III	1	0·0724	9·9350	9·9472	0·01689	0·1572	0·01730	206·732	0·1544	0·1540
	2		9·9356	9·9480	0·01688	0·1580	0·01728	206·540	0·1539	
	3		9·9343	9·9463	0·01684	0·1569	0·01725	206·637	0·1538	
IV	1	0·1453	9·9366	9·9482	0·01691	0·1554	0·01728	206·567	0·1470	0·1472
	2		9·9375	9·9488	0·01690	0·1559	0·01728	206·598	0·1471	
	3		9·9364	9·9493	0·01683	0·1558	0·01732	206·546	0·1475	
V	1	0·2935	9·9337	9·9493	0·01693	0·1572	0·01732	197·862	0·1406	0·1408
	2		9·9345	9·9476	0·01697	0·1580	0·01737	197·769	0·1407	
	3		9·9377	9·9495	0·01695	0·1569	0·01734	197·766	0·1411	
VI	1	0·5856	9·9384	9·9503	0·01693	0·1554	0·01735	197·917	0·1346	0·1343
	2		9·9383	9·9500	0·01694	0·1559	0·01735	197·882	0·1343	
	3		9·9377	9·9509	0·01695	0·1558	0·01732	197·893	0·1340	

E. C. Franklin in seinen Untersuchungen über Ammoniaklösungen[1]), Roth bei der Bestimmung von Überführungszahlen in Alkoholgemischen[2]), desgl. B. Schapire[3]), A. Charpentier[4]), J. Livingstone[5]) und viele andere.

Die Abnahme der Überführungszahl bei Zusatz von Kolloiden ist zwar nur gering, und sie ist deshalb vielfach gar nicht weiter beachtet worden; man hat sie entweder ganz vernachlässigt oder sie aus den bei den Messungen nie ganz zu vermeidenden Versuchsfehlern erklären wollen. Doch das mit Unrecht. Aus der Tatsache, dass die Überführungszahl mit wachsendem Kolloidgehalt stetig fällt, ergibt sich unzweifelhaft, dass es tatsächlich Kolloideinflüsse sind, um die es sich hier handelt.

Die beobachtete Wirkung des Kolloids dürfte meiner Meinung nach in Folgendem eine Erklärung finden: Durch das anwesende Kolloid wird der Wanderung der Ionen ein grösserer Widerstand entgegengesetzt, und zwar dem Anion im grössern Masse als dem Kation. Daraus ergibt sich, dass das Verhältnis:

$$\frac{u}{u+v}$$

(die Überführungszahl) abnimmt.

Weitere und sicherere Schlüsse über das elektrische Verhalten der benutzten Kolloide lassen sich aus Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen und über die innere Reibung ziehen.

Die Überführungszahlen der Salzsäuregemische konnten mit Sicherheit nur bei Zusätzen von Pepton und Agar-Agar bestimmt werden. Bei Gegenwart von Gummi arabicum und Gelatineleim dagegen war dies nicht möglich, da die Analysen dieser Gemische nicht einwandsfrei durchgeführt werden konnten. Anscheinend gingen Elektrolyt und Nichtleiter hierbei Verbindungen derart ein, dass das Chlor teilweise von dem anwesenden Kolloid eingehüllt wurde, so dass sein Gehalt nicht mit der erforderlichen Genauigkeit festzustellen war.

Ausser den in den Tabellen 1 bis 10 aufgenommenen Werten ist noch eine Reihe von Überführungszahlen für Alkoholgemische bestimmt worden. Da diese jedoch nichts Neues ergaben, sondern sich mit den Resultaten der anfangs angegebenen Arbeiten deckten, ist ihre Aufnahme in die Tabellen nicht für nötig erachtet worden.

[1]) Beibl. d. Phys. **28**, 971 (1904).
[2]) Beibl. d. Phys. **27**, 855 (1903).
[3]) Beibl. d. Phys. **29**, 293 (1905).
[4]) Beibl. d. Phys. **28**, 123 (1904).
[5]) Beibl. d. Phys. **30**, 876 (1906).

II. Das elektrische Leitvermögen und die innere Reibung.

Die Untersuchungen dieses Kapitels sind zunächst zu dem Ende unternommen worden, festzustellen, wie die elektrische Leitfähigkeit durch die Gegenwart gewisser Kolloide beeinflusst werde.

Des weitern ist darin der Zusammenhang zwischen innerer Reibung und elektrischer Leitfähigkeit studiert worden.

a) Widerstandsbestimmungen.

Die Widerstandsmessungen sind nach der Methode von Kohlrausch mit Wheatstonescher Brücke und Telephon ausgeführt worden. Die benutzte „Brücke" war eine vorzügliche Wheatstonesche Walze. Sie ist vor dem Gebrauche genau kalibriert worden. Hierbei ergab sich, dass der aus der Ungleichförmigkeit des Drahts entstehende Fehler sehr klein war, und zwar im mittlern Teile des Drahts, wo die meisten Messungen vorgenommen wurden, so klein, dass eine Korrektur hier unterbleiben konnte. Die in der Nähe der Enden gemachten Widerstandsablesungen wurden korrigiert. Der Widerstandskasten, ein in der Werkstätte des Instituts gearbeitetes Instrument mit den Widerständen 0·1, 1, 10, 100, 1000, 10000, war gleich mit dem Walzenapparat verbunden. Die Widerstände wurden wiederholt miteinander verglichen, und diese Vergleichung ergab eine fast vollkommene Übereinstimmung. Als Induktorium diente ein sogenannter Saitenunterbrecher. Er verursachte nur ein sehr geringes, kaum störendes Geräusch, so dass die Messungen sehr bequem ohne Benutzung eines Antiphons vorgenommen werden konnten. Bekanntlich ist bei telephonischen Messungen kleiner Widerstände die Bestimmung der genauen Lage des „Schallminimums" oft schwierig. Anderseits bleibt im Falle starker Widerstände der Ton bisweilen durch eine ganze Anzahl von Skalenteilen hindurch aus. Bei den vorliegenden Untersuchungen sind die Brückenablesungen auf 0·1 eines Skalenteils gemacht und als Lage des Schallminimums das Mittel aus zwei abgelesenen Lagen des ausbleibenden Tons, bzw. aus den zwei Lagen des gleichstark hörbaren Tons genommen worden. Die Widerstandsbestimmungen jeder Lösung wurden durchschnittlich viermal wiederholt, und zwar in der Weise, dass zwei unabhängige Messungen vorgenommen und beide mit zwei verschiedenen Widerständen verglichen wurden. Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist in die Tabellen aufgenommen und den Berechnungen zugrunde gelegt worden. Um die Widerstände möglichst bei konstanter Temperatur messen zu können, wurde das Widerstandsgefäss in ein Petroleumbad gebracht.

Das benutzte $^1/_{10}^0$ Thermometer ist mit Hilfe eines korrigierten Normalthermometers aus Jenaer Glas berichtigt worden: es liessen sich an ihm 0·01° genau schätzen; sein Nullpunktsfehler betrug + 0·12°.

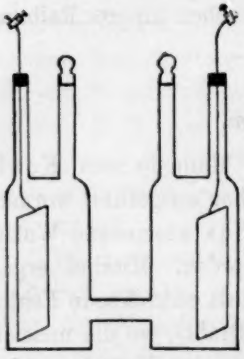


Fig. 2.

b) Das Widerstandsgefäss.

Die Widerstandsmessungen der Lösungen sind in kleinen Gefässen nach F. Kohlrausch (vgl. Fig. 2) vorgenommen worden.

Die Elektroden, etwa 2 qcm grosse Platinplättchen, waren an Platindrähte geschweisst. Da diese letztern innerhalb des Gefässes vollkommen frei liegen, also, wenn sich Lösung zwischen ihnen befindet, auch noch als Elektrode wirken, müssen sie, damit man eine konstante Widerstandskapazität erhält, immer gleich weit in die Lösung eintauchen.

c) Bestimmung der Widerstandskapazität.

Die Widerstandskapazität C des Gefässes ist mittels zweier Normallösungen, einer 0·1- und einer 0·02-normalen KCl-Lösung bestimmt worden. Von jeder Konzentration wurden unabhängig zwei Lösungen durch Auflösen des genauen erforderlichen Gewichts an getrocknetem Salz in 1000 ccm Wasser von 18° hergestellt. Da das zur Herstellung der Lösungen benutzte Wasser, wie schon erwähnt, eine Leitfähigkeit von $4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ besass, ist es für nötig erachtet worden, dies bei der Berechnung der Kapazität des Gefässes in Rechnung zu ziehen. Und deshalb wurde der wirkliche Widerstand w_1 der verwendeten Normallösung aus der Formel:

$$w_{1+2} = \frac{w_1 \cdot w_2}{w_1 + w_2}$$

berechnet.

Hierin bedeutet:

w_{1+2} den Widerstand der aus destilliertem Wasser von der obigen Leitfähigkeit bereiteten Normallösung,

w_2 den Widerstand des benutzten Wassers,

w_1 den Widerstand einer mit Wasser von fast unendlichem Widerstand bereiteten Normallösung.

Die nachstehende Tabelle gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der gemessenen und der berechneten Werte, und zwar so, dass die

linke Seite die durch blosse Messung gefundenen Widerstände und die daraus sich ergebende Kapazität, die rechte Seite die berechneten Widerstände und die entsprechende Kapazität angibt.

Lösung	Gemessener Widerstand		Kapazität c gemessen	Berechneter Widerstand $w_1 = \frac{w_2 \cdot w_{1+2}}{w_2 - w_{1+2}}$		Kapazität c berechnet
	Einzelwerte	Mittel		Einzelwerte	Mittel	
0·1-norm. *KCl*	176·0	176·1	2·208	176·2	176·4	2·212
0·1-norm. *KCl*	176·2			176·5		
0·02-norm. *KCl*	501·5	501·4	2·210	501·8	501·8	2·213
0·02-norm. *KCl*	501·3			501·8		

Wie aus der Tabelle zu ersehen, weichen die Widerstände der unabhängig voneinander bereiteten Normallösungen sehr wenig voneinander ab. Ebenso ist der Unterschied zwischen den direkt gemessenen und den durch Rechnung gefundenen Werten nur gering. Als Widerstandskapazität ist das Mittel der berechneten Kapazitäten, also 2·213 genommen worden.

d) Ergebnisse.

Die sich ergebenden Resultate sind, wie Tabelle 11 erkennen lässt, analog den bei den Überführungszahlen gefundenen.

In dieser Tabelle bezeichnet:

$\varkappa_{18}$ das elektrische Leitvermögen in $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 18°; dieses wird aus dem bei der Beobachtungstemperatur t^0 gefundenen Leitvermögen $\varkappa$ mit Hilfe der Rekursionsformel:

$$\varkappa_{18} = \frac{\varkappa}{1 + c(t-18)} = \frac{C}{w[1 + c(t-18)]}$$

berechnet (vgl. Kohlrausch und Holborn, „Leitvermögen der Elektrolyte"). Die Widerstandskapazität C des benutzten Gefässes war 2·213. Als Temperaturkoeffizient c hatte sich ergeben:

für *LiCl*	0·02380
für *KCl*	0·02121
für *HCl*	0·01640

Der Widerstand der Flüssigkeit w und die Beobachtungstemperatur t sind in die Tabelle aufgenommen worden.

Es bedeutet ferner:

η die Äquivalentkonzentration der Lösung,

$\Lambda = \frac{\varkappa_{18}}{\eta}$ das Äquivalentleitvermögen,

$l_a = n_a \cdot \Lambda$ die elektrolytische Beweglichkeit des Anions.

Tabelle 11.

Lösung	$\varkappa_{18} \cdot 10^6$	Lösung	w	t	$\varkappa_{18} \cdot 10^6$	η	Λ	l_a	Lösung	w
		LiCl	581·0	12·60	4367	0·05027	86·98	59·84	*KCl*	430·4
$^1/_{32}$ Pepton	5·815	*LiCl* + $^1/_{32}$ Pept.	589·1	12·63	4307	0·04967	86·72	58·43	*KCl* + $^1/_{32}$ Pept.	424·8
$^1/_{16}$ „	6·167	„ + $^1/_{16}$ „	592·7	12·61	4275	0·04953	86·49	57·73	„ + $^1/_{16}$ „	426·8
$^1/_8$ „	8·492	„ + $^1/_8$ „	591·0	12·59	4298	0·04984	86·23	56·97	„ + $^1/_8$ „	428·3
$^1/_4$ „	12·550	„ + $^1/_4$ „	589·5	12·62	4305	0·05005	86·01	56·37	„ + $^1/_4$ „	430·2
$^1/_2$ „	15·726	„ + $^1/_2$ „	585·7	12·58	4338	0·05053	85·83	56·03	„ + $^1/_2$ „	431·1
$^1/_1$ „	18·039	„ + $^1/_1$ „	582·6	12·62	4366	0·05099	85·62	55·59	„ + $^1/_1$ „	432·3
$^1/_{32}$ Gum. ar.	9·959	*LiCl* + $^1/_{32}$ G. ar.	579·9	12·65	4374	0·05035	86·88	59·27	*KCl* + $^1/_{32}$ G. ar.	423·1
$^1/_{16}$ „	11·870	„ + $^1/_{16}$ „	582·9	12·63	4361	0·05023	86·86	59·02	„ + $^1/_{16}$ „	423·0
$^1/_8$ „	13·603	„ + $^1/_8$ „	580·5	12·64	4370	0·05035	86·84	57·72	„ + $^1/_8$ „	423·2
$^1/_4$ „	16·347	„ + $^1/_4$ „	581·6	12·65	4361	0·05029	86·70	56·44	„ + $^1/_4$ „	424·2
$^1/_2$ „	19·023	„ + $^1/_2$ „	593·4	12·63	4376	0·04948	86·62	55·64	„ + $^1/_2$ „	424·2
$^1/_1$ „	23·405	„ + $^1/_1$ „	583·2	12·65	4348	0·05021	86·52	54·19	„ + $^1/_1$ „	424·9
$^1/_{32}$ Gel. L.	8·637	*LiCl* + $^1/_{32}$ Gel. L.	647·3	12·63	3920	0·04511	86·92	59·34	*KCl* + $^1/_{32}$ Gel. L.	422·3
$^1/_{16}$ „	10·596	„ + $^1/_{16}$ „	680·3	12·60	3734	0·04304	86·74	58·16	„ + $^1/_{16}$ „	423·4
$^1/_8$ „	13·093	„ + $^1/_8$ „	643·8	12·62	3943	0·04551	86·64	56·97	„ + $^1/_8$ „	424·4
$^1/_4$ „	15·672	„ + $^1/_4$ „	642·4	12·61	3953	0·04566	86·56	55·17	„ + $^1/_4$ „	425·0
$^1/_2$ „	17·927	„ + $^1/_2$ „	640·1	12·58	3969	0·04598	86·32	54·34	„ + $^1/_2$ „	425·4
$^1/_1$ „	21·993	„ + $^1/_1$ „	655·8	12·60	3890	0·04516	86·14	51·82	„ + $^1/_1$ „	426·4
$^1/_{32}$ Agar	6·278	*LiCl* + $^1/_{32}$ Agar	623·7	12·65	4066	0·04700	86·52	59·13	*KCl* + $^1/_{32}$ Agar	424·2
$^1/_{16}$ „	6·937	„ + $^1/_{16}$ „	611·7	12·62	4149	0·04819	86·10	58·01	„ + $^1/_{16}$ „	426·6
$^1/_8$ „	8·025	„ + $^1/_8$ „	613·8	12·66	4131	0·04817	85·77	56·98	„ + $^1/_8$ „	428·2
$^1/_4$ „	9·127	„ + $^1/_4$ „	606·1	12·61	4189	0·04903	85·42	55·38	„ + $^1/_4$ „	429·6
$^1/_2$ „	12·638	„ + $^1/_2$ „	605·9	12·64	4187	0·04914	85·20	52·81	„ + $^1/_2$ „	432·5
$^1/_1$ „	14·907	„ + $^1/_1$ „	599·4	12·63	4294	0·04984	84·93	49·48	„ + $^1/_1$ „	435·2

Die elektrische Leitfähigkeit nimmt also, ebenso wie die Überführungszahl, ab bei Zusatz von Nichtleitern, und zwar lassen sich folgende Gesetzmässigkeiten erkennen:

1. Die Abnahme wächst mit steigendem Kolloidgehalt.
2. Die Abnahme ist für die verschiedenen zugesetzten Kolloide eine verschieden starke.
3. Die Abnahme ist am stärksten für Agar-Agar und wird in der Reihenfolge Pepton, Gelatineleim, Gummi arabicum allmählich schwächer.

Die schon recht zahlreich angestellten Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Elektrolyten bei Zusatz eines Nichtleiters haben in den weitaus meisten Fällen zu Resultaten geführt, die sich mit den meinen sehr wohl decken. So gelangt z. B. Arrhenius[1]) zu folgendem Ergebnis: „Wenn man eine Salzlösung auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht und immer wachsende Mengen eines Nichtleiters unter der Be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 487 (1892).

Tabelle 11 (Fortsetzung).

w	t	$\varkappa_{18} \cdot 10^6$	η	Λ	l_a	Lösung	w	t	$\varkappa_{18} \cdot 10^6$	η	Λ	l_a
430·4	13·50	5683	0·04893	116·1	59·80	HCl	132·1	14·00	1793	0·04970	360·8	62·09
424·8	13·50	5758	0·04986	115·5	57·17	$HCl + 1/32$ Pept.	139·7	14·02	1694	0·04731	358·1	61·01
426·8	13·52	5731	0·04988	114·9	55·88	„ $+ 1/16$ „	140·9	14·03	1684	0·04709	357·6	59·43
428·3	13·51	5711	0·04992	114·4	54·95	„ $+ 1/8$ „	141·5	14·01	1673	0·01697	356·2	57·54
430·2	13·50	5683	0·04992	113·9	54·17	„ $+ 1/4$ „	141·8	14·00	1670	0·04714	354·6	55·27
431·1	13·50	5674	0·04995	113·6	53·58	„ $+ 1/2$ „	140·9	14·03	1680	0·04762	352·8	52·43
432·3	13·52	5657	0·04997	113·2	52·99	„ $+ 1/1$ „	141·0	14·02	1679	0·04779	351·3	49·32
423·1	13·52	5781	0·04988	115·9	59·29	$HCl + 1/32$ G. ar.	132·4	14·03	1788	0·01982	358·9	
423·0	13·51	5782	0·04993	115·8	58·17	„ $+ 1/16$ „	132·7	14·08	1782	0·04990	357·2	
423·2	13·53	5779	0·04998	115·6	57·40	„ $+ 1/8$ „	132·8	14·05	1782	0·04999	356·5	
424·2	13·53	5763	0·04999	115·3	55·97	„ $+ 1/4$ „	132·8	14·10	1779	0·05007	355·4	
424·2	13·51	5765	0·05003	115·2	55·11	„ $+ 1/2$ „	133·2	14·09	1774	0·05011	354·1	
424·9	13·54	5753	0·05007	114·9	49·96	„ $+ 1/1$ „	133·8	14·09	1770	0·05013	353·2	
422·3	13·50	5792	0·04992	116·0	59·60	$HCl + 1/32$ Gel. L.	133·1	14·09	1776	0·04971	357·2	
423·4	13·52	5777	0·04993	115·7	58·88	„ $+ 1/16$ „	133·5	14·11	1772	0·04980	355·8	
424·4	13·54	5759	0·04996	115·3	57·76	„ $+ 1/8$ „	133·7	14·08	1769	0·04984	355·0	
425·0	13·52	5754	0·04999	115·1	56·89	„ $+ 1/4$ „	133·9	14·07	1768	0·04989	354·3	
425·4	13·51	5749	0·05003	114·9	55·03	„ $+ 1/2$ „	134·0	14·10	1765	0·04991	353·6	
426·4	13·53	5735	0·05008	114·5	48·35	„ $+ 1/1$ „	134·0	14·08	1766	0·05003	352·9	
424·2	13·54	5762	0·04998	115·3	58·45	$HCl + 1/32$ Agar	140·3	14·06	1688	0·04725	357·1	61·06
426·6	13·51	5736	0·05002	114·6	57·66	„ $+ 1/16$ „	140·9	14·04	1680	0·04729	355·3	57·66
428·2	13·53	5711	0·05005	114·1	56·65	„ $+ 1/8$ „	140·6	14·08	1683	0·04758	353·7	54·48
429·6	13·53	5692	0·05009	113·6	54·18	„ $+ 1/4$ „	140·9	14·09	1680	0·04771	352·1	51·82
432·5	13·52	5654	0·05009	112·9	52·28	„ $+ 1/2$ „	141·2	14·05	1676	0·04782	350·4	49·33
435·2	13·54	5616	0·05011	112·1	50·09	„ $+ 1/1$ „	141·9	14·08	1667	0·04774	349·0	46·87

dingung zusetzt, dass das Volumen der Lösung durch Entziehen von Wasser konstant erhalten bleibt, so bemerkt man, dass die Leitfähigkeit allmählich abnimmt; anfangs ziemlich proportional der zugesetzten Menge, später recht unregelmässig.“ Denselben Schluss ziehen aus ihren hierüber angestellten Arbeiten: Holland[1]), Rudorf[2]), V. Monti[3]), B. Schapire[4]), Cattaneo[5]) und andere mehr.

Die die Leitfähigkeit herabsetzende Wirkung des Kolloids erklärt sich, worauf auch Dumanski[6]) hinweist, durch die Annahme, dass durch die nichtleitenden Kolloidteilchen eine Verringerung des Querschnitts des ganzen Leiters herbeigeführt wird. Diese Annahme entspricht vollkommen der bei den Überführungszahlen für den Kolloid-

[1]) Diss. Leipzig 1903.
[2]) Diss. Leipzig 1903.
[3]) Beibl. d. Phys. **18**, 219 (1894).
[4]) Beibl. d. Phys. **29**, 293 (1905).
[5]) Beibl. d. Phys. **18**, 219 u. 365 (1894).
[6]) Beibl. d. Phys. **32**, 332 (1908).

einfluss gegebenen Erklärung. Aus ihr ergeben sich auch ohne weiteres die aus Tabelle 11 gefolgerten Gesetzmässigkeiten.

Die über die Leitfähigkeit reiner Kolloide angestellten Versuche haben ergeben (vgl. Tabelle 11), dass alle kolloidalen Lösungen, selbst bei sorgfältigster Reinigung, den elektrischen Strom besser leiten als Wasser. Eine Begründung hierfür liegt ja wohl darin, dass die Gegenwart von Elektrolyten doch nie ganz ausgeschlossen werden kann. Es fragt sich nun aber, ob diese Leitfähigkeit ausschliesslich auf Rechnung jener vorhandenen Elektrolyte gesetzt werden muss, oder ob sie zum Teil den kolloidalen Partikelchen selbst zuzuschreiben ist. Die zur Beantwortung dieser Frage angestellten kataphoretischen Untersuchungen (vgl. S. 475) haben zu dem Schluss geführt, dass kolloidale Teilchen eine — wenn auch nur ganz schwache — eigene elektrische Ladung besitzen.

Die aus Überführungszahl und Leitvermögen leicht zu berechnende Ionenbeweglichkeit ist der Fluidität (vgl. Tabelle 12) der Lösung nicht einfach proportional. Für ihre Grösse erscheint als massgebender Faktor nicht die Reibung der Ionen an ihren Nachbarn und am Lösungsmittel, sondern die der Flüssigkeitsteilchen überhaupt. Es muss angenommen werden, dass das wandernde Ion mit einer grössern Anzahl Moleküle der Flüssigkeit associiert ist und nunmehr eine Reibung erfährt, die praktisch zusammenfällt mit der Reibung des Solvens. Die Natur des Solvens äussert sich dann dadurch, dass sie die Anzahl dieser associierten Moleküle des Lösungsmittels bestimmt. Die Ionenbeweglichkeit ist also eine Funktion, die sich mit der Natur der Ionen und der die Viskosität erzeugenden Moleküle ändert, und die vermutlich von der relativen Teilchengrösse abhängt.

Es erübrigt nun noch, zu untersuchen, ob Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit und der innern Reibung, ähnlich wie sie von Arrhenius für eine wässerige Lösung gefunden worden sind, auch für die untersuchten Lösungsgemische vorhanden sind.

e) Bestimmung der innern Reibung.

Zur Verwendung gelangte die bekannte bewährte Methode von Poiseuille-Ostwald. Die Bestimmung der Ausflusszeiten geschah mit Hilfe eines Chronometers, das $^1/_5$ Sekunden anzeigte. Für jede Messung sind durchschnittlich fünf Zeitbestimmungen gemacht worden; der daraus folgende Mittelwert gab die für die entsprechende Temperatur (18°) gesuchte Ausflusszeit. Behufs Reduktion der Zahlen für innere Reibung

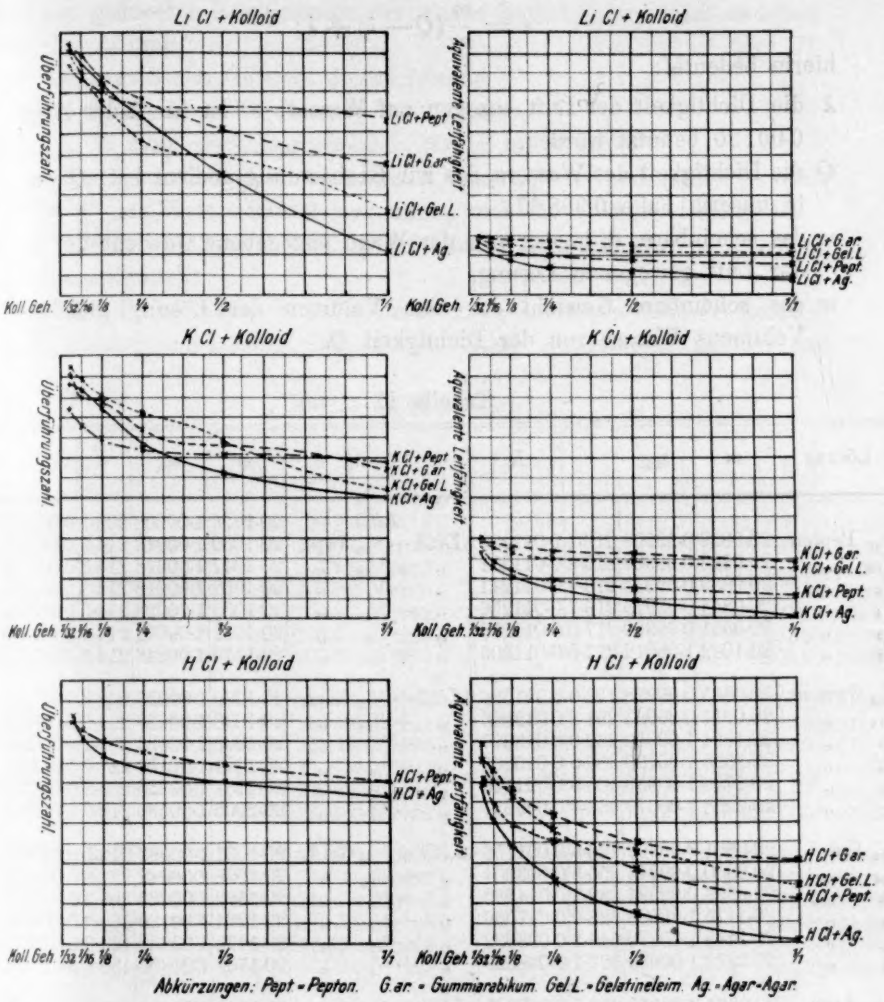


Fig. 3—8.

auf absolute Werte wurde der Apparat mit Wasser geeicht und für die innere Reibung des Wassers bei 18° der Wert:

$$R_1 = 0{\cdot}01055\,\mathrm{g\,cm^{-1}\,sek^{-1}}$$

zugrunde gelegt. Für alle untersuchten Flüssigkeiten wurden mit Hilfe eines Sprengelschen Pyknometers die spezifischen Gewichte bestimmt. Diese Daten sind auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum bezogen worden. Die Umrechnung der direkt beobachteten Daten auf die absoluten Werte geschah nach der Formel:

$$s = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda;$$

hierin bedeutet:

λ die Dichtigkeit der Luft bezogen auf Wasser; es ist für λ der Wert 0·00120 benutzt worden,

Q die Dichtigkeit des Wassers, das zur Beobachtung gedient hat; Q war in unserm Falle 0·99862,

m das scheinbare, d. h. das von der Wage angegebene Gewicht der in der Luft gewogenen Lösung,

w das scheinbare Gewicht des dem Volumen der Lösung gleichen Volumens Wasser von der Dichtigkeit Q.

Tabelle 12.

Lösung	m	s_{18}	τ	R	Lösung	m	s_{18}	τ	R
					LiCl	20·1026	1·00008	203·3	0·010571
1/32 Pepton	20·0828	0·99908	216·1	0·011225	*LiCl* + 1/32 Pept.	20·1039	1·00012	214·2	0·011137
1/16 „	20·0833	0·99908	216·2	0·011231	„ + 1/16 „	20·1047	1·00018	214·3	0·011144
1/8 „	20·0839	0·99913	216·4	0·011241	„ + 1/8 „	20·1052	1·00018	214·3	0·011144
1/4 „	20·0844	0·99913	216·7	0·011256	„ + 1/4 „	20·1058	1·00023	214·5	0·011155
1/2 „	20·0931	0·99960	217·0	0·011278	„ + 1/2 „	20·1081	1·00033	214·6	0·011161
1/1 „	20·1042	1·00012	217·5	0·011309	„ + 1/1 „	20·1112	1·00046	214·8	0·011173
1/32 Gum. ar.	20·0865	0·99928	323·0	0·011586	*LiCl* + 1/32 G. ar.	20·1060	1·00023	203·6	0·010588
1/16 „	20·0917	0·99953	231·6	0·012035	„ + 1/16 „	20·1090	1·00038	204·2	0·010620
1/8 „	20·1094	1·00040	262·0	0·013627	„ + 1/8 „	20·1203	1·00093	209·7	0·010913
1/4 „	20·1398	1·00190	306·5	0·015966	„ + 1/4 „	20·1321	1·00150	218·5	0·011351
1/2 „	20·1720	1·00350	405·3	0·021146	„ + 1/2 „	20·1734	1·00350	239·2	0·012480
1/1 „	20·2258	1·00610	566·4	0·029627	„ + 1/1 „	20·2205	1·00590	275·6	0·014413
1/32 Gel. L.	20·0861	0·99923	226·3	0·001756	*LiCl* + 1/32 Gel.L.	20·1061	1·00023	212·5	0·011051
1/16 „	20·0800	0·99943	250·3	0·013004	„ + 1/16 „	20·1099	1·00042	221·2	0·011505
1/8 „	20·0983	0·99984	282·5	0·014685	„ + 1/8 „	20·1182	1·00083	295·3	0·015365
1/4 „	20·1175	1·00083	328·0	0·017066	„ + 1/4 „	20·1284	1·00130	360·8	0·018783
1/2 „	20·1545	1·00270	646·3	0·033692	„ + 1/2 „	20·1473	1·00230	429·3	0·022371
1/1 „	20·2379	1·00680	927·1	0·048529	„ + 1/1 „	20·1707	1·00350	490·6	0·025596
1/32 Agar	20·0834	0·99910	236·5	0·012005	*LiCl* + 1/32 Agar	20·1029	1·00008	209·2	0·010878
1/16 „	20·0855	0·99923	239·2	0·012426	„ + 1/16 „	20·1032	1·00008	209·7	0·010904
1/8 „	20·0891	0·99938	243·0	0·012627	„ + 1/8 „	20·1035	1·00012	210·4	0·010940
1/4 „	20·0934	0·99960	250·0	0·012993	„ + 1/4 „	20·1040	1·00012	211·8	0·011013
1/2 „	20·0971	0·99978	279·2	0·014513	„ + 1/2 „	20·1048	1·00018	216·7	0·011269
1/1 „	20·1026	1·00008	327·1	0·017108	„ + 1/1 „	20·1058	1·00023	226·9	0·011799

Aus den so bestimmten Werten für Ausflusszeit und spezifisches Gewicht wurde nun mit Hilfe der Formel:

$$R = \frac{s \cdot \tau}{s_1 \cdot \tau_1} \cdot R_1$$

die Reibung berechnet, und zwar bedeutet hierin:

R den gesuchten Koeffizienten der innern Reibung der zu untersuchenden Lösung,

s das spezifische Gewicht dieser Lösung,

τ die Ausflusszeit der Lösung in Sekunden,

R_1, s_1, τ_1 sind die entsprechenden Werte für Wasser.

Für s_1 wurde (vgl. Kohlrausch, „Lehrbuch der praktischen Physik", Tafel 4) der Wert 0·99862 genommen, und für τ_1 ergab sich 203·2.

Die für die innere Reibung gefundenen Resultate sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen innerer Reibung und elektrischer Leitfähigkeit ist des öftern aufgeworfen worden und

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Lösung	m	s_{18}	τ	R	Lösung	m	s_{18}	τ	R
KCl	20·1277	1·00130	198·2	0·010318	*HCl*	20·1135	1·00063	196·9	0·010243
KCl + 1/32 Pept.	20·1282	1·00130	207·0	0·010775	*HCl* + 1/32 Pept.	20·1148	1·00068	207·3	0·010785
„ + 1/16 „	20·1288	1·00140	207·1	0·010783	„ + 1/16 „	20·1156	1·00072	207·5	0·010796
„ + 1/8 „	20·1299	1·00140	207·2	0·010788	„ + 1/8 „	20·1167	1·00076	207·6	0·010802
„ + 1/4 „	20·1329	1·00160	207·2	0·010789	„ + 1/4 „	20·1182	1·00083	207·7	0·010807
„ + 1/2 „	20·1372	1·00170	207·3	0·010796	„ + 1/2 „	20·1201	1·00093	207·9	0·010819
„ + 1/1 „	20·1436	1·00210	207·5	0·010811	„ + 1/1 „	20·1228	1·00106	208·2	0·010835
KCl + 1/32 G. ar.	20·1315	1·00150	221·8	0·011549	*HCl* + 1/32 G. ar.	20·1189	1·00088	214·4	0·011157
„ + 1/16 „	20·1389	1·00190	223·5	0·011642	„ + 1/16 „	20·1235	1·00110	220·5	0·011477
„ + 1/8 „	20·1492	1·00240	225·4	0·011728	„ + 1/8 „	20·1313	1·00150	229·9	0·011971
„ + 1/4 „	20·1635	1·00310	231·0	0·012047	„ + 1/4 „	20·1449	1·00210	241·3	0·012572
„ + 1/2 „	20·1913	1·00310	250·2	0·013048	„ + 1/2 „	20·1824	1·00400	254·7	0·013295
„ + 1/1 „	20·2569	1·00770	293·0	0·015351	„ + 1/1 „	20·2299	1·00640	271·0	0·014179
KCl + 1/32 Gel. L.	20·1324	1·00150	201·2	0·010476	*HCl* + 1/32 Gel. L.	20·1171	1·00076	198·4	0·010323
„ + 1/16 „	20·1402	1·00190	204·0	0·010627	„ + 1/16 „	20·1192	1·00088	229·2	0·011927
„ + 1/8 „	20·1451	1·00210	251·2	0·013088	„ + 1/8 „	20·1279	1·00130	270·0	0·014055
„ + 1/4 „	20·1537	1·00260	317·4	0·016545	„ + 1/4 „	20·1382	1·00180	282·1	0·014693
„ + 1/2 „	20·1655	1·00320	402·0	0·020968	„ + 1/2 „	20·1584	1·00280	319·4	0·016652
„ + 1/1 „	20·1978	1·00480	521·3	0·027233	„ + 1/1 „	20·1826	1·00410	363·2	0·018960
KCl + 1/32 Agar	20·1278	1·00130	205·8	0·010715	*HCl* + 1/32 Agar	20·1139	1·00063	202·4	0·010529
„ + 1/16 „	20·1280	1·00130	207·3	0·010792	„ + 1/16 „	20·1142	1·00063	205·1	0·010670
„ + 1/8 „	20·1287	1·00140	209·3	0·010897	„ + 1/8 „	20·1150	1·00068	208·8	0·010863
„ + 1/4 „	20·1299	1·00140	212·2	0·011048	„ + 1/4 „	20·1159	1·00072	210·4	0·010947
„ + 1/2 „	20·1333	1·00150	217·3	0·011315	„ + 1/2 „	20·1168	1·00076	214·7	0·011151
„ + 1/1 „	20·1365	1·00180	227·6	0·011855	„ + 1/1 „	20·1182	1·00083	223·3	0·011639

hat für einfache wässerige Salzlösungen eine Reihe von Bearbeitern gefunden. Für Kolloidgemische liegen dagegen auch hier recht spärliche Angaben vor[1]). Da Untersuchungen hierüber für meine Arbeit ja nur von sekundärer Bedeutung waren, sind sie (aus Zeitmangel)

[1]) Holland, Diss. Leipzig 1903.

leider nicht so ausführlich angestellt worden, dass sich besondere Schlüsse daraus ziehen liessen. Was sich mit Sicherheit aus der Tabelle ergibt, ist, dass die innere Reibung ebenso wie die Leitfähigkeit von der Natur und von der Konzentration des zugesetzten Nichtleiters abhängig ist. Inwieweit Ionenbeweglichkeit, Temperatur und Natur des Lösungsmittels hierbei beeinflussend wirken, müssen erst eingehendere Untersuchungen lehren. Zu weitgehende Analogien zwischen der Leitfähigkeit einer Lösung und ihrer Fluidität dürfen übrigens von vornherein nicht erwartet werden, da es sich bei der erstern um die Bewegungshindernisse handelt, die die Ionen innerhalb der Flüssigkeit finden, bei der letztern dagegen um die Bewegungshindernisse, die der gesamten Flüssigkeit entgegenstehen.

Ausser den Untersuchungen der Tabelle sind noch einige Versuche über die Reibung der reinen Kolloide angestellt worden. Die auffälligste, hierbei beobachtete Erscheinung war die zeitliche Unbeständigkeit der Reibungswerte der Kolloidlösungen. Beim längern Stehen nahm die innere Reibung zu; die Zunahme war nicht proportional der Zeit. Temperatur und Konzentration spielen bei diesen Beobachtungen eine wesentliche Rolle. Bei höhern Temperaturen ist die Reibungszunahme geringer; in konzentrierten Lösungen können die Erscheinungen deutlicher beobachtet werden. Ein anderes bemerkenswertes Verhalten der kolloidalen Lösungen zeigte sich darin, dass heftiges Schütteln ihre Viskosität verminderte. Die Wirkung der Temperatur war wie bei gewöhnlichen Flüssigkeiten: Die innere Reibung nahm mit steigender Temperatur ab. Aus den Beobachtungen schien sich zu ergeben, dass die Viskosität der Kolloidlösungen thermostabil ist, d. h. dass man für eine bestimmte Temperatur immer dieselben Werte erhält.

Die Betrachtung der Kurven, bzw. Tabelle zeigt, dass die innere Reibung der Kolloidlösungen bei gewissen Konzentrationen ganz auffallend rasch zunimmt. Bei niedrigen Konzentrationen verläuft die Zunahme ziemlich normal.

III. Einige kataphoretische und ultramikroskopische Untersuchungen.

Die vorliegende Arbeit fand ihren Abschluss in einigen Beobachtungen über Wanderungssinn und Wanderungsgeschwindigkeit der verwendeten Kolloide. Zur Bestimmung dieser Grössen wurden zwei Methoden, die kataphoretische und die ultramikroskopische, benutzt.

a) Kataphoretische Beobachtungen.

Bei dieser makroskopischen Methode wurde die kolloide Lösung in den Überführungsapparat gefüllt und darauf die Spannung angelegt. Es trat alsdann eine fortschreitende Bewegung der festen Teilchen gegen die Flüssigkeit ein, und zwar so, dass sich allmählich zwischen den wandernden Kolloidteilchen und der von ihnen ziemlich freien Flüssigkeit eine scharfe Grenzfläche herausbildete, deren Fortbewegung man deutlich verfolgen konnte. — Dann wurden die verschiedensten Störungen, so z. B. die Umkehr der Wanderungsrichtung am positiven Pol, sehr starke Ausfällungen in der Nähe der Elektroden, Kolloidanhäufungen in der Mitte der Flüssigkeitssäule und dergleichen, beobachtet. Die Erscheinungen sind jedoch zu kompliziert, als dass sie hier näher besprochen werden könnten.

Die Ergebnisse lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass die kolloiden Teilchen verschieden beeinflusst werden. Bei manchen Solen werden sie zur Anode, bei andern zur Kathode getrieben; sie verhalten sich also wie negativ oder positiv geladen. Aus den Beobachtungen hat sich ergeben, dass Pepton, Gummi arabicum und Agar-Agar zu den negativ geladenen Kolloiden gehören, Gelatineleim dagegen positiv geladen ist.

b) Ultramikroskopie.

Die Beobachtungen sind in der Absicht vorgenommen worden, dadurch den auf kataphoretischem Wege gefundenen Wanderungssinn der Kolloide auch auf diesem Wege noch — rein, sowie mit Elektrolyt gemischt — festzustellen. Es war dies leider nicht mit der gewünschten Sicherheit möglich. Bei Agar-Agar und Pepton konnte man eine ziemlich ausgesprochene Richtung, und zwar von der Kathode zur Anode, feststellen; dagegen gelang dies bei Gelatineleim und Gummi arabicum nur in sehr unbefriedigendem Masse.

Das besonders eingehend untersuchte Agar-Agar liess, unter das Ultramikroskop gebracht, deutlich alle auch sonst bei kolloiden Lösungen beobachteten komplizierten Erscheinungen erkennen; neben der zitternden und kreisenden Eigenbewegung unterschied man sowohl die von den kleinern Kolloidteilchen herrührenden eigenartigen Zickzackbewegungen als auch die mehr progressiv-kreisförmigen Bahnen der grössern Teilchen; es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass diese letztern Teilchen mit sehr gleichmässiger, langsamer Bewegung Bakterien waren, denn nach Erwärmung auf 100° und chemischen Einwirkungen war nur noch die unregelmässige Brownsche Bewegung zu sehen.

Diese Bewegungen können dank ihrer Langsamkeit sehr genau beobachtet werden und würden sich infolgedessen ausgezeichnet zur Messung von Wanderungsgeschwindigkeiten, Schwingungsamplituden, Temperatureinflüssen und dergleichen eignen.

Wird der Strom durch die Flüssigkeit geschickt, so werden die Teilchen geordnet; ihr bis dahin ganz ungeregelter Wanderungssinn wird einheitlich gerichtet, und zwar so, dass der weitaus grössere Teil von der Kathode zur Anode, ein anderer immerhin noch ganz beträchtlicher Teil jedoch umgekehrt wandert. Ausserdem wird die Geschwindigkeit eine bedeutend grössere.

Wird die Agar-Agar-Lösung verdünnt, so bleibt die Erscheinung, abgesehen davon, dass die Teilchenzahl sich ein klein wenig verringert, im wesentlichen die gleiche.

In einem Gemisch von Agar-Agar und *KCl* nimmt die Teilchenzahl beträchtlich zu; die Teilchen sind von sehr verschiedener Grösse. Auch hier findet eine lebhafte Eigenbewegung statt, die jedoch im Gegensatz zu der vorher beobachteten teils zirkularen Bewegung hier ausgesprochen zickzackförmig ist, und die wegen der grossen Teilchenzahl nicht mehr so genau wie die des reinen Agars beobachtet werden kann. Wird der Strom hindurchgeschickt, so tritt eine der obigen sehr ähnliche Erscheinung auf. Schaltet man den Strom um, so nimmt die Bewegung an Lebhaftigkeit sehr ab und wird, während sie vorher seitlich gerichtet war, jetzt mehr diagonal. Allmählich wird die Bewegung immer kleiner. Bei abermaligem Umkehren, also beim Zurückschalten des Stroms, tritt jene erste lebhafte Bewegung nicht wieder ein.

Pepton wandert, wie schon angedeutet wurde, mit und ohne Elektrolyt von der Kathode zur Anode. Besonders auffallende Erscheinungen sind nicht beobachtet worden.

Die Beobachtungen an Gelatineleim und Gummi arabicum boten wenig Interessantes, und überdies waren die Erscheinungen so unregelmässig, dass sich Schlüsse aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial noch nicht ziehen lassen.

Wenn sich auch aus den hier vorliegenden Untersuchungen die erhofften Bestätigungen leider noch nicht mit der gewünschten Sicherheit entnehmen lassen, so hat sich doch anderseits nichts ergeben, was den durch die Kataphorese gefundenen Resultaten widerspräche. — Es wäre natürlich von grösster Wichtigkeit, zu versuchen, diese immerhin doch recht interessanten Erscheinungen durch eingehende Studien sicherer und allgemeiner zu deuten.

Zusammenstellung der gefundenen Resultate.

Pepton, Gummi arabicum, Gelatineleim und Agar-Agar üben auf die Überführungszahl des *Cl* sowohl als auf die elektrische Leitfähigkeit des *LiCl*, *KCl* und *HCl* einen verkleinernden Einfluss aus, und zwar ergibt sich:

1. dass diese verkleinernde Wirkung mit steigendem Kolloidgehalt wächst,

2. dass sie je nach der Natur des Nichtleiters sich ändert.

Auf die innere Reibung wirken die Kolloide vergrössernd.

Es hat sich ergeben, dass Pepton, Gummi arabicum und Agar-Agar negativ, Gelatineleim positiv geladen ist.

Die erste Anregung zu vorliegender Dissertation ist von Herrn Geh. Medizinalrat Professor Dr. Bernstein ausgegangen; hierdurch veranlasst, hat Herr Geheimrat Professor Dr. Dorn mir das Thema zur Bearbeitung überwiesen. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Geheimrat Dorn für die Überweisung des Themas, wie auch für die Gewährung des Arbeitsplatzes und für die mir freundlichst zur Verfügung gestellten Hilfsmittel meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Schliesslich sage ich noch Herrn Professor Dr. Tubandt sowie Herrn Privatdozenten Dr. Wigand herzlichen Dank für die mancherlei Anregungen und Ratschläge, mit denen sie mich in liebenswürdiger Weise unterstützt haben.

Zu Herrn Lussanas Erwiderung: Über den Einfluss von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen[1]).

Von

F. Körber.

(Eingegangen am 17. 6. 12.)

Da einige meiner Ausführungen in der Erwiderung[2]) auf Bemerkungen des Herrn Lussana[3]) zu meiner Abhandlung: „Über den Einfluss des Drucks auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen“[4]), missverstanden sind, sehe ich mich gezwungen, nochmals an dieser Stelle auf die Frage nach der „Inversionstemperatur“ zurückzukommen.

Wenn Herr Lussana annimmt, ich habe ihm in meiner Erwiderung den Vorwurf gemacht, er wüsste nicht, welche einzelnen Glieder den elektrischen Widerstand beeinflussen, so liegt hier ein Irrtum seinerseits vor. Ich habe lediglich angegeben, Herr Lussana habe sich bei der Voraussage der Existenz einer „Inversionstemperatur“ für jede wässerige Lösung nicht genügend Rechenschaft über die Abhängigkeiten der einzelnen Glieder vom Druck, deren Summe die Widerstandsänderung durch den Druck darstellt, gegeben, indem er Überlegungen von Herrn G. Tammann über diesen Punkt zu wenig berücksichtigt hätte.

Herr G. Tammann hatte nämlich aus den Messungen R. Cohens[5]) über die Abhängigkeit der Viskosität von Lösungen vom Druck die Folgerung gezogen, dass die von R. Cohen am Wasser und an verdünnten wässerigen Lösungen mit wachsendem Druck beobachtete Reibungsverminderung auf ein abnormes Verhalten des Wassers im Gebiete kleiner Drucke und nicht zu hoher Temperaturen zu schieben sei, dass aber bei Zimmertemperatur bei höhern Drucken oder bei höhern Temperaturen auch schon bei niedrigern Drucken das Verhalten des Wassers dem der andern Stoffe analog sei, indem die Viskosität mit steigendem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 677 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 420 (1911).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 420 (1911).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 212 (1909).
[5]) Ann. d. Physik [3] **45**, 666 (1892).

Druck zunimmt. Die hierauf bezüglichen, in dieser Zeitschrift **17**, 726 und 730 zwei Jahre vor Publikation der Abhandlung Herrn Lussanas[1]) veröffentlichten Bemerkungen hat Herr Lussana meines Erachtens zu wenig berücksichtigt.

Deckt sich nun auch die für die Druckbeeinflussung des Leitvermögens von Lösungen in Frage kommende Ionenreibung η keineswegs mit der innern Reibung der Lösung, so glaube ich doch, zu der Annahme berechtigt zu sein, dass die Druckbeeinflussung der Ionenreibung im wesentlichen einen analogen Verlauf nimmt wie die Druckbeeinflussung der innern Reibung der Lösung, was so zu verstehen ist, dass, wie die innere Reibung, auch die des Wassers bei genügend hohem Druck, mit steigendem Druck wächst, auch die Ionenreibung sich bei genügend hohem Druck ebenso verhalten wird. Auch die von Herrn Lussana angeführte Bemerkung J. J. van Laars steht dieser Auffassung nicht im Wege, da dieser Ionenreibung und Fluidität der Lösung ausdrücklich als parallel laufende Erscheinungen bezeichnet.

Herr Lussana führt als Stütze für seine Annahme, dass der Widerstand bei einer gewissen Temperatur unabhängig vom Drucke sei, eine graphische Darstellung meiner Versuchsresultate für eine 0·01-norm. *KCl*-Lösung bei 100° in einem Übersichtsdiagramm von Herrn E. W. Schmidt[2]) an. Dabei übersieht er aber, dass in diesem Übersichtsdiagramm die Ordinaten aus praktischen Gründen so klein gewählt worden sind, dass bei der fraglichen Kurve eine deutliche Wiedergabe von experimentell festgestellten Widerstandsänderungen nicht mehr möglich ist. Ein Blick auf das ursprüngliche Diagramm[3]) lehrt, dass von einem Unabhängigwerden der Leitfähigkeit der 0·01-norm. *KCl*-Lösung vom Druck auch bei 100° nicht die Rede sein kann.

Die ursprüngliche Voraussage Herrn Lussanas besagte, dass für jede wässerige Lösung wahrscheinlich eine „Inversionstemperatur" existiert, bei der der Widerstand unabhängig vom Druck ist. Diese Voraussage wurde durch meine Messungen nicht bestätigt; eine „Inversionstemperatur" in dem Sinne, in dem sie Herr Lussana definiert hatte, existiert bei einer 0·01-norm. *KCl*-Lösung nicht. Meines Erachtens ist ihre Existenz bei irgend einer Lösung sehr wenig wahrscheinlich, weil die Wahrscheinlichkeit, dass sich alle drei Kurven, deren Summe im allgemeinen Falle den Druckeinfluss auf das Leitvermögen darstellt, genau zu einer Geraden, der Druckachse, kompensieren werden, sehr

[1]) Nuovo Cimento [4] **5**, 357, 441 (1897).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 324, Fig. 8 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 212 Fig. 2 (1909).

gering ist. Für verdünnte wässerige Lösungen ist nach den zurzeit vorliegenden Kenntnissen über Kompressibilität von Lösungen und Änderung der Ionenreibung mit dem Druck eine Inversionstemperatur als unmöglich zu bezeichnen. Wie ich schon in meiner ersten Erwiderung hervorgehoben habe, hat Herr Lussana selbst seine erste Definition der „Inversionstemperatur" nach Veröffentlichung meiner Versuchsresultate nicht aufrecht erhalten; er modifizierte seine Annahme, indem er als „Inversionstemperatur" die Temperatur bezeichnete, bei der sich der Widerstand für ein mehr oder weniger ausgedehntes Intervall scheinbar unabhängig vom Druck erhält, um dann anzufangen zu wachsen[1]). Mit dieser Auffassung deckt sich die zum Schlusse der letzten Erwiderung von Herrn Lussana gegebene Definition der „Inversionstemperatur" als einer „Temperatur, bei der der elektrische Widerstand wässeriger Lösungen nicht merklich abhängig vom Drucke ist, wenigstens innerhalb genügend weiter Grenzen". Die Möglichkeit der Existenz eines solchen Temperaturpunkts zu bestreiten, hat mir natürlich stets fern gelegen; es ist eben die Temperatur, bei der das Minimum der Widerstandsisotherme, das sich ja nicht mit steigender Temperatur zu kleinern Werten des Drucks verschiebt, in den Druck $p = o$ rückt, die Isotherme also tangential an die Druckachse wird. Abgesehen von dieser Zufälligkeit ist die Kurve für die betreffende Temperatur in keiner Weise vor den andern ausgezeichnet[2]). Dass aber die Druckgrenzen, zwischen denen Widerstandsisotherme und Druckachse innerhalb der Versuchsfehler zusammenfallen, in der Regel derartig weit sind, wie Herr Lussana anzunehmen geneigt zu sein scheint, möchte ich in Zweifel ziehen.

Es liegt mir fern, die Verdienste Herrn Lussanas irgendwie zu schmälern, auch möchte ich hervorheben, dass ich von Herrn Lussana angegriffen worden bin, und zwar wiederholt, obwohl, wie ich glaube, meine Kritik, die nur einen Teil der Ansichten Herrn Lussanas berührte, nicht ungerechtfertigt war.

---

[1]) Nuovo Cimento [5] **18**, 172 (1909).

[2]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 421 (1911).

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut.

Die Bestimmung kleiner Wasserstoffionenkonzentrationen aus der Intensität des Reststroms[1]).

Von

Ludwig R. Fresenius.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 5. 12.)

In ihrer Arbeit: „Zur Theorie des Reststroms", wiesen Nernst und Merriam[2]) darauf hin, dass sich voraussichtlich die Reststromerscheinungen verwenden liessen, um auf sie eine Methode zur Bestimmung des Neutralitätspunkts zu gründen. Sie vermuteten, dass ein hierauf beruhendes Verfahren die gewöhnliche Titration und auch die Potentialmessungen an Empfindlichkeit wesentlich übertreffen könnte.

Auf Anregung der Herren Prof. Nernst und Dr. Eucken unternahm ich es, nachdem inzwischen unsere Kenntnisse der in Betracht kommenden Erscheinungen vermehrt und vertieft worden sind, diesem Gedanken genauer nachzugehen und zu untersuchen, ob und in welchen Fällen eine derartige Methode von Nutzen sein kann.

Den Ausgangspunkt meiner Versuche bilden die schon von Nernst und Salomon[3]) aufgestellten quantitativen Beziehungen für die Intensität des Reststroms, welche später für den Fall saurer und alkalischer Lösungen von Eucken[4]) eingehend untersucht sind und gestatten, alle Erscheinungen zu übersehen und exakt zu formulieren.

Als Reststrom bezeichnet man bekanntlich den sehr schwachen Strom, der einen elektrolytischen Trog noch im stationären Zustand durchfliesst, auch wenn die angelegte E. K. nicht grösser als die Gegenkraft der eintretenden Polarisation ist. Wie Helmholtz[5]) zuerst erkannte und be-

---

[1]) Auszug aus der Berliner Dissertation.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 235 (1905). Vgl. auch die Dissertation Merriams, Göttingen 1905. Daselbst befindet sich eine ausführliche Literaturangabe aller früher erschienenen Arbeiten.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 55 (1897); **25**, 365 (1898).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 372 (1907).

[5]) Gesammelte Abhandlungen I, S. 823 und 840.

gründete, kommen solche Ströme dadurch zustande, dass infolge des Stromdurchgangs ein Konzentrationsgefälle im Elektrolyten entsteht, das seinerseits osmotische Kräfte erzeugt und ein Diffusionsgefälle ausbildet. Hierdurch wird eine fortwährende Depolarisation ermöglicht, deren Grösse ebenso wie die Intensität des beobachteten Stroms von der jeweiligen Diffusionsgeschwindigkeit abhängt. Welchen der vorhandenen Ionen oder Molekelarten die Rolle des Depolarisators zufällt, hängt ganz von den Versuchsbedingungen ab. In dem von Helmholtz betrachteten Falle eines Knallgasvoltameters waren es die gelösten H_2-, bzw. O_2-Moleküle, die an die mit O', bzw. H' beladenen Elektroden diffundierten und dort Wasserbildung ermöglichten. Die im folgenden betrachtete Erscheinung entspricht dem von Salomon untersuchten Vorgang an für das Kation reversiblen Elektroden bei Anwesenheit von überschüssigem Salz mit gleichem Anion. Es tritt dann in der Nähe der Kathode Verarmung an Kationen ein, und sobald die Polarisation gleich der Klemmspannung geworden ist, besteht ein „Grenzstrom“ [1]), welcher lediglich durch die herandiffundierenden Kationen unterhalten wird.

Streng genommen bezeichnet man also hier zwei etwas verschiedene Vorgänge mit demselben Namen; beiden gemeinsam ist, dass dauernde Diffusion an die Elektroden stattfindet. Während aber im einen Falle der Stromdurchgang erst durch die Reaktion zwischen den herandiffundierenden Gasen und dem in den Elektroden gelösten H', bzw. O' ermöglicht wird, sind in dem hier betrachteten Fall die herandiffundierenden Ionen selbst Träger des Stroms.

Durch die auf Vorschlag Nernsts erfolgte Verwendung rotierender Elektroden gelang es in der Folge, die Salomonschen Beziehungen auch experimentell zu verifizieren. Meine Versuche schliessen sich ganz an die Euckens an und sind wie diese auf folgende Voraussetzungen gegründet.

1. Einer kleinen rotierenden Kathode steht eine grosse und deshalb unpolarisierbare Anode gegenüber.

2. Das Diffusionsgefälle wird auf eine der Kathode adhärierende Schicht beschränkt, deren Dicke eine Funktion der Rührgeschwindigkeit ist.

3. Die Elektroden werden dauernd von Wasserstoff umspült.

4. In der Lösung ist ein grosser Überschuss an Neutralsalz vorhanden. Der Potentialabfall in der Lösung kann daher vernachlässigt werden, und man kann, sobald der Grenzstrom erreicht ist, mit grosser Annäherung Polarisation gleich Klemmspannung setzen.

[1]) Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 321 (1906).

Eucken schickt den Ableitungen seiner Gleichungen ausführliche qualitative Betrachtungen über die Beschaffenheit des Konzentrationsgefälles in der Diffusionsschicht voraus. Auf Grund der gemachten Voraussetzungen ergeben sich zwei Grenzfälle für den Verlauf des Vorgangs.

a) Bei niedrigern Spannungen ist das Konzentrationsgefälle mässig steil. Der Stromtransport wird ausschliesslich durch die $H^{\cdot}$-Ionen bewirkt. Sobald die Spannung so hoch ist, dass die $H^{\cdot}$-Ionen grösstenteils an der Elektrode entladen werden, tritt bei weiterer Erhöhung der Spannung keine weitere Zunahme der Stromstärke ein. Diese Erscheinung lässt sich vergleichen mit dem unter dem Namen „Sättigungsstrom" bekannten Vorgang bei der Elektrizitätsleitung der Gase.

b) Bei noch weiterem Wachsen der Spannung tritt ein neuer Vorgang ein. An der Kathode bildet sich Alkali (sogenannte Alkalipolarisation). Da die Alkalikonzentration dann mit wachsender Spannung stark zunimmt, und daher der Widerstand der Diffusionsschicht erheblich vermindert wird, steigt die Stromstärke mit wachsender Spannung beträchtlich an. Bei alkalischen Lösungen fällt die unter a) erwähnte Erscheinung fort, und man hat von vornherein das dem Fall b) entsprechende Verhalten. (Siehe Fig. 1.)

Die quantitativen Beziehungen ergeben sich durch Integration der Nernstschen Ionenbewegungsgleichungen. Berücksichtigt man, dass die $K^{\cdot}$- und Cl'-Ionen im stationären Zustande als ruhend gedacht werden müssen, so nehmen diese Gleichungen folgende Gestalt an:

Bezeichnungen:

Es bedeuten:

I die Stromstärke
U die abs. Geschwindigkeit des Kations
V die abs. Geschwindigkeit des Anions
R die Gaskonstante
T die abs. Temperatur
q die Oberfläche der Kathode
C_0 die Konzentration im Elektrolyten
C_k die Konzentration an der Kathode
φ die Potentialfunktion
x die Entfernung von der Kathode
δ die Dicke der Diffusionsschicht
ν das elektrochemische Äquivalent
E die Klemmspannung
P die Polarisation
$\beta = E - P.$

Fall a.

für die H'-Ionen (Konz. c):

$$URT\frac{dc}{dx}+Uc\frac{d\varphi}{dx}=\frac{Iv}{q},$$

für die K'-Ionen (Konz. C'):

$$RT\frac{dC'}{dx}+C'\frac{d\varphi}{dx}=0,$$

für die Cl'-Ionen (Konz. C''):

$$RT\frac{dC''}{dx}-C''\frac{d\varphi}{dx}=0.$$

Wie im einzelnen von Jahn und Salomon gezeigt wurde, lässt sich, da die Bedingung $c+C'=C''$ besteht, hieraus C'' als Funktion von I berechnen, wenn man für $x=0$; $C''=C_k''$ setzt. Mit Hilfe dieses Werts C'' erhält man folgenden Ausdruck[1]) für I:

$$I=\frac{2C_k''(c_k-c_0)}{c_0-2C_k''}\cdot\frac{URTq}{\delta v}$$

für: $x=0$ wird: $c=c_k$,

für: $x=\delta$ wird: $c=c_0$.

Ist c_0 sehr klein gegen C_k'', d. h. ist erheblicher Überschuss an Neutralsalz vorhanden, so kann man schliesslich schreiben:

$$I=\frac{URTq(c_0-c_k)}{\delta v}.$$

c_k lässt sich mit Hilfe der Nernstschen Formel für die Polarisation eliminieren:

$$P=0{\cdot}058\ln\frac{c_0}{c_k}.$$

Setzt man endlich $P=E-\beta$, so folgt:

$$\text{a)}\qquad I=\frac{URTqc_0}{\delta v}\left[1-10^{-\frac{E-\beta}{0{\cdot}058}}\right]^{2}).$$

Streng genommen kann erst bei unendlich grossem Überschuss von Neutralsalz c_0 gegen C_k'' vernachlässigt werden. Praktisch ist es aber,

[1]) In der Originalarbeit fehlt infolge eines Druckfehlers der Faktor 2 im Nenner.

[2]) Experimentell findet man stets kleinere Werte als 0·058. Für die folgenden Betrachtungen ist das aber gleichgültig, da das zweite Glied stets verschwindet. Eine entsprechende Gleichung findet sich auch bei Haber und Russ, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 257 (1904).

wie Eucken eingehend nachweist, schon bei etwa zehnfachem Überschuss möglich.

Fall b.

Erhebliche Spannungen oder alkalische Lösungen.

Die Ionenbewegungsgleichungen lauten dann:

für die OH'-Ionen (Konz- c'):

$$-VRT\frac{dc'}{dx}-Vc'\frac{d\varphi}{dx}=\frac{I\nu}{q},$$

für die K'-Ionen (Konz. C'):

$$-RT\frac{dC'}{dx}+C'\frac{d\varphi}{dx}=0,$$

für die Cl'-Ionen (Konz. C''):

$$-RT\frac{dC''}{dx}-C''\frac{d\varphi}{dx}=0.$$

In analoger Weise erhält man daraus die Beziehung:

$$I=\frac{VRTq}{\delta\nu}[c_k'-c_0']$$

$$c_k'=c_0'\,10^{\frac{P}{0{\cdot}058}}$$

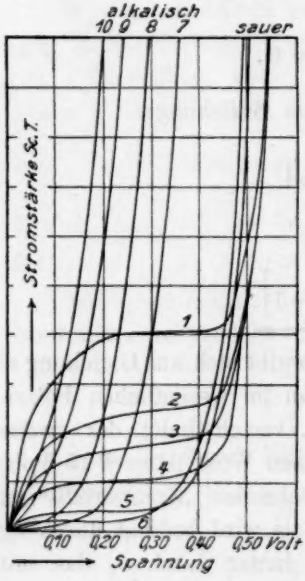
$$\text{b)}\qquad I=\frac{VRTqc_0'}{\delta\nu}\left[10^{\frac{P}{0{\cdot}058}}-1\right].$$

Für das Verhalten einer sauren Lösung ergibt sich aus Gleichung a) folgendes: Da β sehr klein ist, d. h. da man im wesentlichen Polarisation gleich Klemmspannung setzen kann, verschwindet das zweite Glied des Ausdrucks, sobald E einen gewissen Wert (etwa 0·15 Volt) erreicht hat. Die Stromstärke des dann bestehenden „Grenzstroms" ist von der Spannung vollkommen unabhängig; sie wird bedingt durch c_0, die Konzentration der H' im Elektrolyten, ferner durch δ, das mit wachsender Rührgeschwindigkeit abnimmt.

Wird mit weiter wachsender Spannung das Konzentrationsgefälle immer steiler, so verschwinden die H'-Ionen fast vollkommen aus der Diffusionsschicht, und der Vorgang wird durch Gleichung b) bestimmt. Diese Gleichung, welche für alkalische Lösungen von vornherein gilt, besagt (unter der Voraussetzung, dass E nahezu gleich P ist), dass die Stromstärke mit wachsender Klemmspannung logarithmisch ansteigt. Ausserdem aber ist I abhängig von c_0' der Konzentration der OH'-Ionen in der Lösung.

Für die Gestalt der Stromspannungskurven (E Abszisse, I Ordinate) folgt hieraus, dass diese in saurer Lösung zunächst steil ansteigen, dann,

sobald $10^{-\frac{E-\beta}{0{\cdot}058}}$ neben 1 verschwindet, parallel zur Abszissenachse verlaufen und schliesslich, wenn I durch Gleichung b) bestimmt wird, wieder steil ansteigen. Die Stromspannungskurven einer alkalischen Lösung haben die Form einer ansteigenden logarithmischen Kurve. Fig. 1 gibt ein Bild einer derartigen Kurvenschar. Wie man sieht, zeigt sich ein charakteristischer Unterschied zwischen alkalischen und sauren Lösungen. Bei Betrachtung der sauren Kurven könnte man den Übergangspunkt Grenzstrom-Exponentialfunktion für einen Zersetzungspunkt halten. Die äussere Erscheinung ist in der Tat dieselbe, die Ursache aber lediglich die geschilderte Veränderung der Verhältnisse innerhalb der Diffusionsschicht.



$H^{\cdot}$ = 1. 10^{-3}; 2. 6.10^{-4}; 3. 5.10^{-4}; 4. 3.10^{-4}; 5. $8.3.10^{-5}$; 6. 2.10^{-7}

OH' = 7. $8.3.10^{-8}$; 8. 3.10^{-4}; 9. $4.2.10^{-4}$; 10. 7.10^{-4}

Fig. 1.

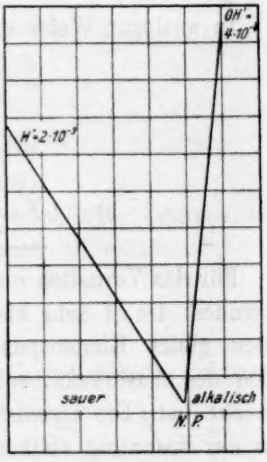


Fig. 2.

Ausser von E sind in beiden Fällen die I-Werte abhängig von c_0 bzw. c_0'. Je niedriger diese Werte sind, um so kleiner wird I. Eine neutrale Lösung, in welcher beide ihr Minimum haben, muss deshalb die niedrigsten Werte des Reststroms liefern. Auf dieser Tatsache beruht die hier untersuchte Verwendung der Erscheinung.

Am besten lässt sich dies durch eine graphische Darstellung veranschaulichen. Nimmt man wieder die I-Werte zur Ordinate, zur Abszisse aber die Werte für c_0 und c_0' (d. h. die Konzentrationen der $H^{\cdot}$, bzw. OH'-Ionen), so erhält man, wenn man alle bei einer bestimmten Spannung gemessenen Reststromwerte einträgt, eine Stromkonzentrations-

kurve, die im folgenden stets als Neutralitätspunkt-(NP.-)Kurve bezeichnet wird.

Die Darstellung in Fig. 2 ist so angeordnet, dass im Anfangspunkt des Koordinatensystems $c_0 = c_0'$ ist. Hier im Neutralitätspunkt liegt das Minimum der I-Werte. Eine analoge Kurve findet sich schon bei Merriam. Die für eine praktische Verwendung unbedingt erforderliche Voraussetzung, dass das so erhaltene Intensitätsminimum auch wirklich am Neutralitätspunkt liegt, ist aber an das Innehalten gewisser Bedingungen geknüpft, die sich, wie Eucken zuerst gezeigt hat, ebenfalls aus den Reststromgleichungen ableiten lassen. Diese lassen ohne weiteres erkennen, dass es nicht gleichgültig sein kann, welche konstante Spannung man der Untersuchung zugrunde legt. Das Konzentrationsgefälle innerhalb der Diffusionsschicht ist um so steiler, je grösser E ist; der dadurch bewirkte Übergang des Stromtransports an die OH'-Ionen auch in einer sauren Lösung wird um so früher eintreten, je niedriger die Konzentration der H'-Ionen c_0 im ganzen ist. Der Übergang zur Expotentialfunktion nach Gleichung b tritt also bei kleinem c_0 schon bei niedrigern Spannungen ein, als bei an H' reichen Lösungen. Hiermit verbunden ist ein Steigen der Stromstärke mit der Spannung, was dann so zum Ausdruck kommt, dass die Stromstärke unter diesen Umständen trotz kleinerem c_0 grösser ist als für Lösungen, die infolge ihrer grössern H'-Konzentration noch die Bedingungen der Gleichung a) erfüllen. In den Neutralitätspunktkurven entspricht dem bei höhern Spannungen eine Verschiebung des Minimums in das saure Gebiet hinein (vgl. Fig. 5).

Bei sehr niedrigen Spannungen findet sich umgekehrt eine Verschiebung des Minimums in das alkalische Gebiet. Da die H'-Konzentration einer neutralen Lösung ja nicht Null, sondern noch durch die Dissociation des Wassers bestimmt ist, muss auch einer solchen noch ein Reststrom von messbarer Intensität zukommen.

Das von P, bzw. E abhängige Wachsen der Stromstärke in einer alkalischen Lösung nach Gleichung b geht aber wegen des zweiten negativen Gliedes anfangs sehr langsam vor sich. Die Stromspannungskurven fallen, wie Fig. 1 zeigt, bei sehr niedriger Spannung fast mit der Abszissenachse zusammen. Es muss unter diesen Umständen zum mindesten eine gewisse Verflachung des Minimums eintreten. In einigen Fällen liess sich eine wirkliche Verschiebung konstatieren.

Sind Spuren von Verunreinigungen im Elektrolyten vorhanden (gelöstes O_2 usw.), so macht sich deren depolarisierender Einfluss naturgemäss bei niedrigen Spannungen und in neutralen Lösungen am stärksten geltend. Es lässt sich dann auch in diesen noch ein etwas stärkerer

Reststrom konstatieren, und die dadurch bewirkte Verschiebung des Minimums superponiert sich der durch die Ionen des reinen Wassers verursachten. Bei den NP.-Kurven der Fig. 5 für 0·05 und 0·10 Volt ist das deutlich zu erkennen. Auch bei Berechnung beliebiger $H^{\cdot}$-Konzentrationen aus der Grenzstromintensität ist zu bedenken, dass die gefundenen Werte stets um die der neutralen Lösung entsprechende $H^{\cdot}$-Konzentration zu hoch sein müssen (praktisch ist dies fast stets zu vernachlässigen, vgl. indessen das S. 494 Bemerkte).

Im Verlauf der Untersuchungen gelang es, alle Verunreinigungen so weit auszuschliessen, dass sich der Einfluss dieser geringen $H^{\cdot}$-Mengen aus der Form der NP.-Kurve im Alkalischen deutlich erkennen liess (vgl. S. 496, wo das zweite Glied der Beziehung zwischen OH'-Konzentration und der Stromstärke dem Rechnung trägt). Zusammenfassend lässt sich daher als Ergebnis dieser Betrachtungen der Gleichungen sagen, dass ein deutlich ausgeprägtes Minimum in den NP.-Kurven zwar stets zu erwarten ist, dass dieses Minimum aber nur in einem bestimmten Spannungsgebiet dem wahren NP. entsprechen kann. Lage und Umfang dieses Intervalls sind auch von den äussern Bedingungen, besonders dem Verhältnis der Elektrodengrössen, abhängig. Für die im folgenden beschriebene Versuchsanordnung lag es etwa zwischen 0·10 und 0·20 Volt, umfasste also ein so weites Gebiet, dass die praktische Verwendbarkeit der Methode durch die geschilderten Verhältnisse in keiner Weise beeinträchtigt wird.

Versuche.

Als elektrolytischer Trog diente ein kalibrierter Weithalskolben von etwa 280 ccm Inhalt; derselbe wurde zu Beginn einer Versuchsreihe mit 250 ccm Flüssigkeit gefüllt. Zum Verschluss diente ein Gummistopfen, durch dessen Bohrungen die Achse der rotierenden Elektrode, eine Verbindung zur Anode und ein Rohr zum Einleiten von Wasserstoff und eines zum Wiederaustritt desselben führten.

Die Temperatur wurde durch ein Wasserbad konstant erhalten, in der Regel betrug sie 18°.

Als Anode diente ein Platinblech von 6·25 qcm Oberfläche. Die Kathode war eine „Hobelelektrode“ nach Eucken. In ein unten rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das an die Stahlachse einer Drehscheibe gekittet war, war am untern zugeschmolzenen Ende ein Platindraht oder -blech eingeschmolzen und dann wieder durch Abschleifen freigelegt. Das anfangs verwendete Drahtstück hatte einen Durchmesser von 1 mm; später benutzte ich, um grössere Empfindlichkeit zu erzielen, ein kleines

Platinblech, das ebenso eingeschmolzen wurde. Die Stromzuführung erfolgte durch die Achse. Zum Antrieb diente ein Heissluftmotor, dessen Umdrehungszahl sich sehr konstant halten liess; für die Dicke der Diffusionsschicht δ kommt lediglich die Geschwindigkeit in Betracht, mit der sich die platinierte Oberfläche am Elektrolyten vorbeibewegt. Die Geschwindigkeit hängt daher ausser von der Umdrehungszahl noch von dem Abstand der Elektrodenoberfläche von der Achse ab und betrug in der Regel 30 cm/sec. Beide Elektroden waren sorgfältig platiniert. Die Schaltung ist aus Fig. 3 zu ersehen:

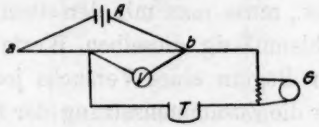


Fig. 3.

A ist ein Akkumulator, der durch die Brücke a-b geschlossen war, von dieser konnten dann beliebige Spannungen abgenommen und an den Trog T angelegt werden. V ist ein Voltmeter, G ein Dosengalvanometer von der Empfindlichkeit ca. $5{\cdot}45 \cdot 10^{-7}$ Amp., das auch in Nebenschluss gelegt werden konnte. Das Instrument wurde wiederholt geeicht. Die Proportionalität der Ausschläge über den ganzen Bereich der Skala war eine sehr gute.

Als Elektrolyt diente in den meisten Fällen eine $^1/_{10}$-normale Lösung von reinstem Kahlbaumschen KCl in Leitfähigkeitswasser $\left(\varkappa = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{ccm}}{\Omega}\right)$.

Nach dem Beschicken mit der KCl-Lösung wurde so lange Wasserstoff eingeleitet, bis die Elektroden keine Potentialdifferenz mehr zeigten. Bei gutem Rühren und reichlicher H_2-Zuleitung bedurfte es dazu etwa $1^1/_2$ Stunden. Es erwies sich als zweckmässig, auch nach erfolgter Sättigung den Wasserstoffstrom nicht abzuschwächen, um das Eindringen von geringen O_2- oder CO_2-Mengen aus der Luft sicher zu vermeiden. Äusserst geringe Verunreinigungen des Wasserstoffs verursachten bei der Empfindlichkeit der Methode schon wesentliche Fehler, ebenso war natürlich zwischen den einzelnen Versuchen stets eine sehr sorgfältige Reinigung der Gefässe und besonders der Elektroden erforderlich.

Zu Beginn jeder neuen Versuchsreihe wurde stets eine Stromspannungskurve aufgenommen. Wie aus der Vorbetrachtung hervorgeht, muss eine solche bei einer neutralen Lösung eine charakteristische Form haben. Ein eigentlicher Grenzstrom nach Gleichung a) kommt nicht mehr zur Ausbildung. Die Kurve verläuft so lange fast in der Abszissen-

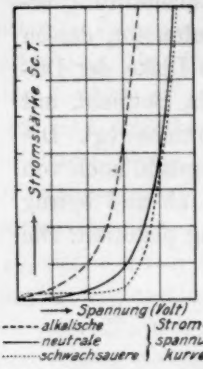


Fig. 4.

achse, bis der Übergang zur Expontialfunktion eintritt. Dieser Übergang tritt früher ein, als bei noch saurer Lösung. Ganz derselbe Verlauf folgt auch aus Gleichung b, wenn man die neutrale Stromspannungskurve von vornherein als den Grenzfall der alkalischen Kurven betrachtet.

Fig. 4 gibt eine solche Kurve wieder und zeigt, dass sie den theoretischen Erwartungen entspricht.

Bei gleicher Rührgeschwindigkeit, Temperatur usw., muss man mit derselben Elektrode stets auch zahlenmässig dieselben Werte erhalten und hat so vor Beginn eines Versuchs jedesmal eine Kontrolle für die Zusammensetzung der Elektrolyten. Tabelle 1 gibt einige solche Zahlen von zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Anfangskurven wieder.

Tabelle 1.

Stromspannungskurven neutraler Lösungen mit verschiedenen Kathoden.
Stromstärke in Sc. T. Angelegte Spannung in Volt.

Volt	I		II			III		
0·05	0·8	0·8	2·0	1·8	1·7	0·7	0·5	1·0
0·10	1·1	1·1	3·0	2·4	2·3	0·9	1·0	1·1
0·15	1·8	1·7	4·9	4·4	4·0	1·9	2·0	2·0
0·20	2·1	2·1	12·0	11·0	9·8	6·0	7·0	6·2
0·25	3·5	3·5	—	33·0	32·0	23·0	25·0	24·0
0·30	9·5	5·8 (?)						
0·35	16·0	14·0						

Die drei verschiedenen Serien entsprechen drei Elektroden von verschiedener Oberfläche, I. der kleinen ersten, II. und III. solchen von grösserm Querschnitt (I etwa 0·7, II 40 und III 30 qmm). Bei III, der letzten Form, tritt der Übergang zur Expotentialfunktion schon relativ früh ein. Die Empfindlichkeit dieser Elektrode und die mit ihr erzielte Übereinstimmung waren aber, wie sich im folgenden zeigen wird, stets am günstigsten.

War auf diese Weise die Neutralität der Ausgangslösung festgestellt, so wurden durch einen seitlich am Kolbenhals angebrachten kleinen Tubus aus einer Bürette abgemessene Säure- oder Alkalimengen zugesetzt. Nach jedem Zusatz wurde die Stromspannungskurve doppelt aufgenommen. Indem, wenn eine bestimmte H'-, bzw. OH'-Konzentration erreicht war, durch weitere entgegengesetzte Zusätze der Neutralitätspunkt wieder von der andern Seite durchschritten wurde, entstand

so schliesslich die ganze Serie der Stromspannungskurven, wie sie in Fig. 1 wiedergegeben sind.

Tabelle 2 gibt ein Zahlenbeispiel einer derartigen Messung.

Tabelle 2.

Stromspannungskurven.

Stromstärke in Sc. T. Kleine Kathode.

	sauer $H^{\cdot} =$							alkal. $OH^{\prime} =$		
Volt	$1{\cdot}6.10^{-3}$	$1{\cdot}2.10^{-3}$	$8{\cdot}4.10^{-4}$	$4{\cdot}4.10^{-4}$	$3{\cdot}2.10^{-4}$	2.10^{-4}	neutral	$2{\cdot}4.10^{-3}$	$3{\cdot}2.10^{-4}$	6.10^{-4}
0·05	20·5	16·5	9·0	6·0	5·0	2·8	0·8	0·4	4·5	7·5
0·10	33·0	24·0	13·0	9·0	6·0	3·8	1·1	0·8	10·0	15·1
0·15	41·0	27·0	14·5	10·5	7·0	4·0	1·8	1·8	20·0	29·0
0·20	43·0	29·0	15·0	11·0	7·5	4·0	2·1	2·5	38·5	53·0
0·25	44·0	30·0	15·2	12·0	8·0	4·3	3·5	4·5	67·0	86·0
0·30	45·0	30·0	15·8	13·0	8·1	4·5	5·5	7·6	119·0	140·0
0·35	46·0	31·0	16·0	13·0	8·2	5·1	9·5	12·8	176·0	190·0
0·40	47·0	31·0	16·0	13·5	9·8	7·5	16·0	23·5	265·0	308·0
0·45	48·0	31·0	16·5	14·5	16·5	11·0	31·0	43·0	352·0	418·0
0·50	49·0	32·5	19·0	17·0	16·5	19·0	50·0	73·5	451·0	550·0
0·55	50·0	34·0	27·8	24·0	26·5	32·0	90·0	122·0	600·0	
0·60	51·0	41·0	41·0	36·0	41·0	55·0	114·0	181·0		
0·65	65·0	60·0	67·0	57·0	71·5	91·0	198·0	254·0		
0·70	93·0	88·0	—	90·0	—	—	231·0	358·0		

Die senkrechten Spalten entsprechen den Kurven der Fig. 1. Den horizontalen Reihen der Tabelle muss nach den Vorbetrachtungen eine Serie von Neutralitätspunktkurven entsprechen, wie sie Fig. 5 (S. 492) wiedergibt.

Wie man sieht, trifft für diese Kurven das oben Gesagte durchaus zu, besonders die Verschiebung des Neutralitätspunkts ins Saure mit steigender Spannung ist sehr ausgeprägt. Auch die Ursache der Verschiebung ins Alkalische wurde oben besprochen. Für die bei 0·15 bis 0·25 Volt aufgenommenen Werte entspricht das Minimum aber durchaus dem wirklichen Neutralitätspunkt. Von den bei Merriam vorhandenen Neutralitätspunktkurven unterscheiden sich die hier abgebildeten durch ihren geradlinigen Verlauf. Die von mir zuerst erhaltenen zeigten ebenfalls verschiedene Knicke und Krümmungen. Durch kleine Veränderungen der Versuchsbedingungen, im wesentlichen durch besseres Konstanthalten von Rührgeschwindigkeit und Temperatur gelang es dann aber, diese sekundären Phänomene zum Verschwinden zu bringen. Damit war für die Verwendbarkeit der Methode ein wesentlicher Fortschritt erreicht.

Die nächste Aufgabe musste nun sein, die Empfindlichkeit der Methode zu erhöhen. Hierzu gab es drei Möglichkeiten:

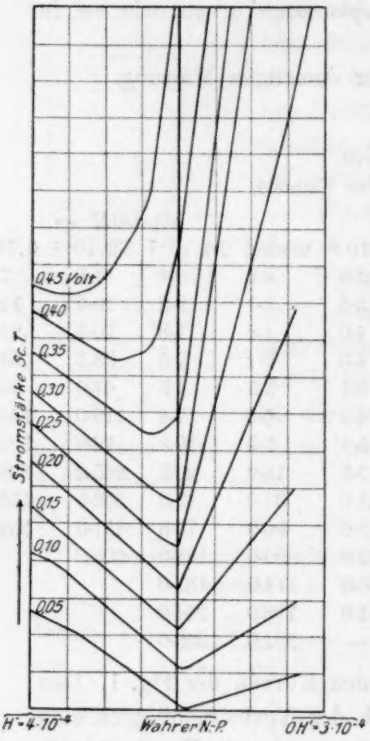


Fig. 5.

a) Anwendung eines empfindlichern Galvanometers (Spiegelgalvanometer),

b) Steigern der Rührgeschwindigkeit, um δ zu verringern,

c) Vergrössern von q, also Anwendung einer grössern Kathode.

Die beiden ersten Wege versprachen wenig Aussicht auf Erfolg, da bei einem Spiegelgalvanometer auch äusserst geringe Schwankungen der Stromstärke das Ablesen sehr erschwert hätten, und bei allzu grossem Steigen der Rührgeschwindigkeit das Reststromgebiet weniger ausgeprägt war.

Es blieb also die Vergrösserung der Kathodenfläche. Auch diese war nur in beschränktem Masse möglich, da sonst die Anode nicht mehr als unpolarisierbar gelten konnte. In der Tat trat bei höhern Spannungen im alkalischen Gebiet, wo immerhin eine relativ beträchtliche Stromstärke erreicht wurde, auch stets ein langsames Sinken derselben, offenbar infolge von Polarisation der Anode, ein. Ferner musste infolge der grössern Stromstärke rascher Verarmung an H'-Ionen innerhalb der Diffusionsschicht erfolgen und deshalb der Übergang Grenzstrom—Exponentialfunktion schon bei niedrigerer Spannung eintreten. Es wurde deshalb in der oben angegebenen Weise eine Hobelelektrode von etwa 0·3 qcm Oberfläche hergestellt, der gegenüber die Anode immer noch als unendlich gross angesehen werden konnte. Die hiermit erhaltenen Messungsergebnisse waren zuerst wenig befriedigend, da sich infolge der grössern Empfindlichkeit auch alle Fehlerquellen stärker bemerkbar machten, insbesondere Spuren anderer Depolarisatoren oder geringe Schwankungen von Temperatur und Umdrehungszahl. Nachdem dies alles beseitigt worden war, und elektrolytisch entwickelter Wasserstoff benutzt wurde, gelang es dann aber, recht gute Resultate zu erhalten. Tabelle 3 (S. 493) gibt dieselben wieder.

Bei den mit der grössern Kathode aufgenommenen Kurven (Fig. 6) tritt, wie zu erwarten war, der Übergang Grenzstrom — Exponentialfunktion wesentlich früher ein, aber auch im Grenzstromgebiet selbst

Tabelle 3.

Stromspannungskurven. Grosse Kathode. Stromstärke in Sc. T.

	alkalisch $OH' =$				sauer $H' =$		
Volt	7.10^{-6}	3.10^{-6}	2.10^{-6}	neutral	10^{-6}	4.10^{-6}	5.10^{-6}
0·013	0·3	1·8	1·4	1·0	1·7	1·8	2·1
0·035	0·5	1·8	2·0	1·3	2·2	2·3	3·0
0·05	1·0	2·0	2·1	1·7	2·3	2·5	3·5
0·10	3·8	3·4	2·9	2·3	3·0	3·5	4·6
0·15	11·0	5·2	4·1	4·0	4·3	4·8	5·3
0·20	35·0	15·2	9·3 (?)	9·8	9·2	9·2	7·6
0·25	—	47·0	28 (?)	32·0	27·5	28·5	14·0

besteht eine gewisse Abhängigkeit von der Spannung. Infolgedessen macht sich auch die Verschiebung des Minimums stärker geltend. Die Verschiebung ins saure Gebiet, die bei der kleinen Elektrode erst bei 0·25 Volt bemerkbar wurde, ist hier schon bei 0·15 Volt zu erkennen[1]). Neu hinzu tritt eine Verschiebung ins alkalische Gebiet bei sehr niedern Werten der Klemmspannung, dadurch bedingt, dass bei sehr geringen H'-Konzentrationen das Grenzstromgebiet zu wenig ausgeprägt ist. Trotz dieser Mängel ist es aber durchaus möglich, mit der etwa 0·10 Volt entsprechenden Neutralitätspunktkurve richtige Bestimmungen des Minimums auszuführen.

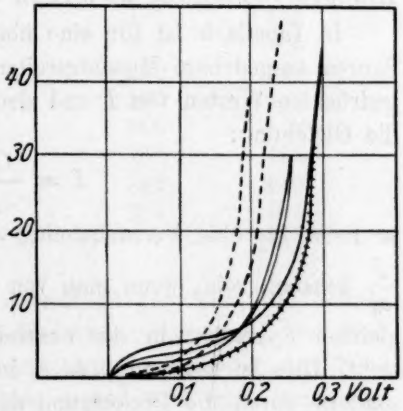


Fig. 6.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Methode kann auch Tabelle 4 herangezogen werden. Zu der üblichen neutralen Ausgangslösung wurde zuerst Säure, dann Alkali gegeben, so dass die gleichen H'-Konzentrationen von zwei Seiten erreicht wurden. Die Übereinstimmung der verschiedenen Werte ist recht befriedigend.

[1]) Als Ursache ist ohne Zweifel eintretende Polarisation der Anode anzunehmen. Diese wird von den etwas stärkern Strömen entgegen der Voraussetzung doch beeinflusst, weil sie der grössern Kathode gegenüber nicht mehr unendlich gross ist.

Tabelle 4.

Stromspannungskurven in der Nähe des NP. Grosse Kathode. Stromstärke in Sc. T.

		sauer $H^{\cdot} =$					alkalisch $OH' =$		
Volt	neutral	4.10^{-6}	8.10^{-6}	$1{\cdot}6.10^{-5}$	8.10^{-6}	4.10^{-6}	10^{-7}	$1{\cdot}6.10^{-5}$	$3{\cdot}6.10^{-5}$
0·013	0·5	1·0	4·0	7·0	3·9	1·0	0·5	5·2	18·5
0·05	1·0	1·2	4·8	8·6	4·9	1·2	1·2	24·0	73·0
0·10	2·0	2·0	5·0	9·0	5·0	2·0	2·1	70·0	—
0·15	7·0	4·8	5·8	9·6	5·9	4·8	8·0	—	—
0·20	25·0	16·0	8·0	10·2	6·8	15·0	27·0	—	—
0·25	—	—	23·0	20·0	26·0	62·0	—	—	—

Lineare Beziehung zwischen Stromstärke und Konzentration.

In Tabelle 5 ist für eine über ein ziemlich grosses Intervall im Sauren ausgedehnte Messungsreihe der Quotient aus den in Sc. T. ausgedrückten Werten von I und dem entsprechenden c_0 berechnet. Gilt die Gleichung:

$$I = \frac{URTqc_0}{\delta v},$$

so muss für eine Versuchsreihe, wenn T und δ unverändert bleiben, $\frac{I}{c_0}$ konstant sein, wenn man von den beobachteten I-Werten die bei gleicher Spannung in der neutralen Lösung erhaltenen I-Werte abzieht. Dies ist notwendig, da c_0 in der neutralen Lösung ja nicht Null, sondern durch die Dissociation des Wassers bedingt ist. Zu den dadurch bedingten Werten von I addiert sich unter Umständen noch der depolarisierende Einfluss geringer Verunreinigungen.

Für 0·10 Volt ist $\frac{I}{c_0}$ in der Tat konstant. Die vorhandenen Schwankungen sind vermutlich weniger durch falsche Werte der Stromstärke als durch ungenaue Bestimmung von c_0 verursacht. Für 0·15 Volt erhält man für die Werte $c_0 > 1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ ebenfalls gute Konstanz. Für geringere $H^{\cdot}$-Konzentrationen befindet man sich hier nicht mehr im Grenzstromgebiet. Jedenfalls aber geht aus diesen Zahlen hervor, dass bei 0·10 bis 0·15 Volt auch die mit dieser Kathode gemessenen Restströme der Euckenschen Gleichung gehorchen, und es also auch tatsächlich möglich sein muss, den Neutralitätspunkt richtig zu finden.

Die in Tabelle 5 mitgeteilten Messungen entstammen einer Versuchsreihe, die bis zu ziemlich beträchtlichen $H^{\cdot}$-Konzentrationen fortgeführt wurde, um den Verlauf der Neutralitätspunktkurve zu untersuchen. Aus der Tabelle ergibt sich besser als aus einer graphischen

Tabelle 5.

Nachweis des linearen Verlaufs der NP-Kurven.

	0·10 Volt		0·15 Volt	
$c_0 . 10^{-6}$	I (Sc. T.)	$I/c_0 . 10^{-6}$	I (Sc. T.)	$I/c_0 . 10^{-6}$
1·33	0·6	4·50	0·3	2·25
3·95	2·0	5·09	1·4	3·54
8·30	3·7	4·47	2·9	3·50
11·7	5·3	4·52	4·0	3·40
15·7	7·9	4·95	7·0	4·45
21·0	10·2	4·89	9·0	4·28
24·0	11·6	4·84	11·0	4·60
28·5	13·9	4·90	13·5	4·75
32·5	15·6	4·80	15·6	4·80
37·2	17·7	4·75	17·1	4·59
38·8	18·5	4·75	18·0	4·65
47·1	22·2	4·71	22·0	4·68
69·5	33·5	4·81	34·0	4·88
76·5	35·4	4·63	36·5	4·78
94·0	43·4	4·61	45·5	4·85
113·0	53·4	4·71	54·2	4·80
132·0	61·4	4·65	65·0	4·91
	Mittel:	4·74		4·69

Darstellung, dass derselbe in der Tat wesentlich geradlinig ist. Selbstverständlich kann das nur in einem Konzentrationsintervall der Fall sein, in dem sich der durch die Säurevermehrung eintretende Rückgang der Dissociation noch nicht geltend macht (vgl. auch unten das im Abschnitt „Schwache Säuren" Gesagte). Ist aber diese Voraussetzung erfüllt, so gilt die lineare Beziehung sehr streng gerade für die Werte $c_0 > 10^{-5}$. Ganz in der Nähe des Neutralitätspunkts treten, da der Übergang von Gleichung (1) zu Gleichung (2) ja allmählich erfolgt, geringe Abweichungen ein. Möglicherweise macht sich hier auch das abweichende Verhalten der Salzsäure vom Verdünnungsgesetz geltend. Ein sicherer Nachweis dieser Erscheinung liess sich aber in den Messungsergebnissen nicht finden.

Für die Verwendbarkeit der Methode ist der Nachweis dieser linearen Beziehung von entscheidendem Wert. Nach den Angaben Merriams liess sich zunächst nur erwarten, dass die Bestimmung des Reststromminimums in ähnlicher, nur exakterer Weise wie ein Indikator zur Festlegung des Endpunkts einer Titration dienen könnte. Sobald man aber durch Ermittlung zweier besonders genau festgelegter Werte von I und c_0 eine empirische Gleichung aufstellen kann, der alle weitern mit derselben Kathode und unter sonst gleichen Umständen aufgenom-

menen I- und c_0-Werte gehorchen, lässt sich, wenn man die Stromspannungskurve einer Lösung kennt, aus derselben die $H^{\cdot}$-Konzentration berechnen, analog wie das bei Potentialmessungen der Fall ist. Man hat dann noch den Vorteil, dass gerade für Werte $c_0 > 10^{-5}$ die Empfindlichkeit wesentlich günstiger als bei Potentialmessungen ist, da die Konzentration selbst und nicht die Zehnerpotenzen in Betracht kommen. Ein erheblicher Nachteil dagegen ist, dass man vollkommen von der Versuchsanordnung, insbesondere von Grösse und Platinierung der Elektrode abhängig ist. Für etwas höhere Konzentration, $c_0 > 5 \cdot 10^{-5}$, ist indessen hier auch die Empfindlichkeit der kleinen, zuerst beschriebenen Kathode ausreichend, und man kann sich dadurch etwas mehr von dem Einfluss geringer Schwankungen der Versuchsbedingungen befreien. Bei einiger Übung ist es leicht, sofort aus dem Charakter der Stromspannungskurve zu erkennen, ob sich die Lösung normal verhält, oder ob und meist auch welche Fehlerquellen vorhanden sind. Allgemein lässt sich wohl sagen, dass die Methode dann gute Dienste tun kann, wenn es sich um eine ganze Reihe von Bestimmungen ähnlicher Art handelt. Einen Beweis dafür bietet ihre unten beschriebene Anwendung zur Bestimmung der Dissociationskonstante des Phenolphthaleins.

Vergleich mit Potentialmessungen.

Bei einem grossen Teil der spätern Versuche wurde zum Vergleich stets auch das Potential der Kathode gegen eine $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode mittels Kompensationsapparats gemessen. Die Verbindung mit der Normalelektrode wurde durch einen zweiten, am Halse des Versuchsgefässes angebrachten Tubus unter Zwischenschalten eines Gefässes mit $^1/_{10}$-norm. KCl hergestellt. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer. Die Übereinstimmung beider Bestimmungsmethoden war in der Regel befriedigend.

In Tabelle 6 sind die für dieselben Lösungen einmal aus der Intensität des Reststroms vermöge der empirischen Beziehung:

$$C_0 = 1{\cdot}99\,I - 2{\cdot}3$$

in Spalte 4 und die aus dem Potentialwert mittels der bekannten Nernstschen Formel berechneten Werte der Konzentrationen in Spalte 5 angegeben. Die Zahlen entstammen zwei Versuchsreihen. In Spalte 6 finden sich für die zweite derselben auch die aus der zugesetzten Säuremenge (welche bei der ersten Versuchsreihe nicht bestimmt wurde, da es ja nur auf Übereinstimmung zwischen Potential und Reststrommethode ankam) berechneten $H^{\cdot}$-Konzentrationen. Man sieht, dass auch

diese Werte mit den viel exakter gemessenen in Spalte 4 und 5 befriedigend übereinstimmen.

Tabelle 6.

Vergleich mit Potentialmessungen gegen eine $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode. $t = 20{\cdot}5°$. Stromstärke in Sc. T

	Nr.	Intensität des Reststroms bei 0·10 Volt	Potential gegen eine $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode	$H^{\cdot} \cdot 10^{-6}$ berechnet aus: dem Reststrom	dem Potential	der zugesetzten Säuremenge
Reihe a	1	4·1	0·640	5·7	5·5	—
	2	7·0	0·617	11·6	13·2	—
	3	12·2	0·605	22·0	21·6	—
	4	21·0	0·590	39·5	40	—
	5	45	0·570	87·2	89	—
	6	58	0·565	112·4	108	—
Reihe b	7	2·6	0·658	2·8	2·7	4
	8	11·2	0·610	19·8	18	20
	9	27·3	0·584	52·1	51	52
	10	41	0·574	79·2	76	78
	11	94	0·551	185·0	189	189

Ein Vergleich der Spalten 2 und 3 zeigt, dass in der Nähe des *NP* die Empfindlichkeit beider Methoden etwa dieselbe ist. Da sich die Reststromwerte linear mit der Konzentration, die Potentialwerte aber mit den Zehnerpotenzen ändern, wird für etwas stärker sauere Lösungen das Verhältnis sehr zugunsten der Reststrommethode verschoben. Die Übereinstimmung zwischen Potential und Reststrommethode auch für das saure Gebiet ist also damit erwiesen. Für alkalische Lösungen beruht ja auch die Reststrommethode im Grunde auf einer Messung des Potentials. Während im Grenzstromgebiet, also in dem hier vorliegenden Fall, bei sauren Lösungen, die Stromstärke von der Spannung unabhängig ist und nur bedingt wird durch die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen im Elektrolyten, ist sie in alkalischen Lösungen infolge der eintretenden Alkalipolarisation wesentlich durch die angelegte Spannung bedingt. Die unpolarisierte Anode behält ihr durch die $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten bestimmtes Potential, das Kathodenpotential lässt sich durch verschiedene Klemmspannungen beliebig variieren, und die gemessene Stromstärke ist somit lediglich eine Funktion der Potentialdifferenz der beiden Elektroden.

Versuche mit schwachen Säuren und Basen.

Verwendet wurden Essigsäure und Ammoniak. Die Versuche zerfallen in zwei getrennte Reihen:

a) solche, bei denen als im Überschuss vorhandener Elektrolyt *KCl* wie bisher benutzt wurde,

b) solche, wo *Na*-Acetat an dessen Stelle trat.

Die starken Säuren und Basen konnten bei den angewandten Konzentrationen als vollständig dissociiert angesehen werden. Als Depolarisatoren kamen gemäss den Ableitungen Euckens dann nur $H^{\cdot}$-, bzw. OH'-Ionen in Frage. Bei schwachen Säuren und Basen kommt zu der depolarisierenden Wirkung der $H^{\cdot}$-, bzw. OH'-Ionen noch die der undissociierten Moleküle, die ebenfalls am Stromtransport teilnehmen. Bei grössern Konzentrationen oder bei Essigsäure und *Na*-Acetat überwiegt dieser Einfluss, so dass man fast nur mit ihm zu tun hat.

Eine lineare Beziehung zwischen Reststromwerten und $H^{\cdot}$-Konzentrationen ist deshalb bei schwachen Säuren nicht mehr zu erwarten. Da die Stromstärke der Wanderungsgeschwindigkeit des Depolarisators proportional ist, muss mit der wachsenden Verdrängung des einen Depolarisators durch einen andern auch eine Änderung im Anwachsen der Stromstärke verbunden sein, was in den aufgenommenen NP.-Kurven auch deutlich zum Ausdruck kommt.

Über die Empfindlichkeit der Methode gibt Tabelle 7 Aufschluss. Dieselbe muss nach den vorangehenden Betrachtungen geringer sein als bei starken Säuren, da die Zunahme des Reststromwerts mit steigendem Säurezusatz hier langsamer erfolgt. Aus demselben Grunde macht sich die Verschiebung des Neutralitätspunkts etwas stärker geltend.

Tabelle 7.

Stromspannungskurven bei Zusatz von Essigsäure zu einer $^1/_{10}$-norm. *KCl*-Lösung. Grosse Kathode. Stromstärke in Sc. T.

	sauer $[H^{\cdot} + C_2H_4O_2] =$						alkalisch $OH' =$	
Volt	$1{\cdot}3.10^{-4}$	$5{\cdot}9.10^{-5}$	5.10^{-5}	$2{\cdot}7.10^{-5}$	$1{\cdot}9.10^{-5}$	neutral	2.10^{-6}	8.10^{-6}
0·011	16·0	8·0	7·0	3·0	1·8	0·8	1·0	1·1
0·05	21·0	9·5	8·0	3·1	2·0	1·2	2·0	5·0
0·10	22·0	10·0	8·2	3·8	2·2	2·1	3·0	25·0
0·15	23·0	10·5	9·0	4·8	3·2	5·2	8·0	90·0
0·20	24·0	12·5	14·0	8·0	10·0	18·0	25·0	—
0·25	28·0	25·0	32·0	32·0	50·0	—	—	—
0·30	54·0							

Ähnliche Werte wurden bei mehrern andern Messungsreihen [auch bei soichen im alkalischen Gebiet, wo statt des $Ba(OH)_2$ Ammoniak verwandt wurde] erhalten. Die beobachteten Unterschiede waren stets so gering, dass eine praktische Verwendung der Methode nur dann

möglich erscheint, wenn man sich durch ganz besonders genaues Festlegen der Stromspannungskurve einer neutralen Lösung für die betreffende Elektrode vor einem Irrtum infolge der Neutralitätspunktverschiebung schützt.

Verwendet man an Stelle von KCl $^1/_{10}$-norm. Na-Acetat als Elektrolyt, so bewirkt Zusatz von Säure zunächst nur einen Rückgang der hydrolytischen Spaltung. Das Minimum der Reststromwerte liegt daher erst bei einer schon wesentliche Mengen von Säure enthaltenden Lösung. Die Verwendung der Methode ist deshalb in diesem Falle wenig angebracht, auch wenn es gelingt, durch mühsames Ausprobieren der für jede Elektrode verschiedenen Bedingungen einigermassen gut ausgebildete Restströme zu erhalten.

Lösungen mit grösserem Gehalt an Neutralsalz.

Ferner wurden einige Versuchsreihen ausgeführt, um den Einfluss von Veränderungen des Salzgehalts festzustellen. Ihr Resultat lässt sich dahin zusammenfassen, dass Änderungen von etwa 10% der im ganzen vorhandenen Neutralsalzmenge ohne Einfluss auf die Messungsergebnisse sind. Messungen in Lösungen von sehr verschiedenem Salzgehalt (etwa 0·1- und 0·5-norm.) sind nicht ohne weiteres vergleichbar. Die Methode selbst bleibt auch bei mehrfach normalen Lösungen noch verwendbar, doch liegt das Optimum der Empfindlichkeit etwa bei an Neutralsalz 0·1-norm. Lösungen.

Praktische Anwendung der Methode.

Versuche zur Bestimmung der Dissociationskonstante des Phenolphtaleins.

Auf Anregung von Herrn Prof. Nernst hatte Hildebrand[1]) versucht, die Dissociationskonstante des Phenolphtaleins zu bestimmen. Zur Messung des gefärbten Anteils bediente er sich eines Spektrophotometers, das es gestattete, Licht von beliebiger Wellenlänge zu untersuchen, und mass die Absorption für die Ca-Linie ($\lambda = 554$).

Die jeweilige $H^{\cdot}$-Konzentration seiner Lösung definierte er durch Benutzen bestimmter Mischungen von NH_4OH und NH_4Cl. Das Resultat seiner Untersuchungen war, dass sich eine bestimmte Konstante ergab, sobald die Dissociation mehr als 5% betrug. Hildebrand sah sie als die Dissociationskonstante eines einbasischen Phenolphtaleins an. Eine

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 349 (1908).

Erklärung dafür, dass für sehr niedrige Dissociationsgrade ein starker regelmässiger Abfall der Konstantenwerte eintrat, fand er zunächst nicht.

In einer vorläufigen Mitteilung berichtete, unter Bezugnahme auf die Arbeit Hildebrands, Wegscheider[1]) über Versuche von Schugowitsch, die ebenfalls eine Bestimmung der Dissociationskonstante des Phenolphtaleins bezweckten. Aus dieser Mitteilung geht klar hervor, dass sich der Dissociationsvorgang beim Farbumschlag des Phenolphtaleins jedenfalls nicht durch eine Konstante darstellen lässt.

Die im folgenden beschriebenen Versuche bezweckten, weitere Aufklärung über diese Verhältnisse zu schaffen und zugleich eine praktische Anwendung der Reststrommethode zu zeigen.

Versuchsanordnung.

Im wesentlichen wurde die bisher zu den Reststrommessungen verwandte Anordnung beibehalten. Das Wasserbad wurde durch ein Blechgefäss mit zwei parallelen Glasfenstern ersetzt und an dem Weithalskolben zwei gegenüberliegende Stellen so markiert, dass die Strahlen stets dieselbe Strecke des absorbierenden Mediums durchlaufen mussten. Die Schichtlänge war damit für alle Versuche definiert.

Zur Messung der Lichtabsorption wurde dasselbe Königsche Spektrophotometer[2]) in der von Nernst angegebenen Modifikation verwandt, das Hildebrand benutzt hatte. Eine ausführliche Beschreibung des Apparats befindet sich in seiner Arbeit. An Stelle einer mit der Vergleichslampe in einem Stromkreis befindlichen Glühlampe wurde eine Nernstsche Projektionslampe zur Beleuchtung des absorbierenden Mediums benutzt. Wie schon von Hildebrand hervorgehoben ist, erleichtert die von Nernst vorgeschlagene Verwendung zweier verschiedener Lichtquellen das Arbeiten ausserordentlich. Die grosse so erzielte Helligkeit war von wesentlichem Vorteil. Durch Vorschaltwiderstände gelang es, dieselbe fast vollkommen konstant zu erhalten; ein empfindliches Ampèremeter diente zur Kontrolle. Der Nullpunkt wurde natürlich vor jeder Messungsreihe neu bestimmt.

Für den molekularen Absorptionskoeffizienten A des Phenolphtaleins fand ich als Mittel dreier Messungen denselben Wert wie Hildebrand. Für die *Ca*-Linie (6·42 Sc. T. des benutzten Spektrophotometers) war $A = 6{\cdot}59 \,.\, 10^{-4}$.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 510 (1908).

[2]) Dasselbe Spektrophotometer wurde auch bei den Messungen der Lichtabsorption anisotroper Flüssigkeiten benutzt. Vgl. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 702 (1910).

Mit Hilfe dieses Werts wurde dann die Konzentration des gefärbten Anteils b in der untersuchten Lösung aus ihrem Absorptionskoeffizienten A' berechnet. Für diesen gilt bekanntlich die Gleichung:

$$A' = \frac{1}{d} \ln \frac{i_0}{i},$$

wo d die Schichtlänge, i_0 und i die Intensität des einfallenden, bzw. austretenden Lichts bedeutet, ferner ist:

$$\frac{i_0}{i} = \frac{tg^2 \alpha}{tg^2 \alpha_0},$$

wo α_0 der abgelesene Winkel gleicher Helligkeit für die ungefärbte Lösung, α der für die gefärbte ist. Für α wurde stets das Mittel aus 10 Bestimmungen genommen, für b folgt schliesslich $b = \frac{A'}{A}$.

Die so erhaltenen Werte für die Konzentration des gefärbten Anteils b sind in Spalte 5 der unten folgenden Tabelle 8 angegeben. Die Menge a des insgesamt zugesetzten Phenolphtaleins findet sich in Spalte 4; dieselbe wurde bestimmt durch Zusatz einiger Tropfen einer $^1/_{10}$-norm. alkoholischen Lösung aus einer kleinen Pipette, welche 0·5 ccm fasste und es gestattete, 0·01 ccm abzulesen. Die während einer Versuchsreihe eintretende Volumvermehrung der Gesamtflüssigkeitsmenge konnte (wie oben angegeben) am Kolbenhals abgelesen werden. Die dadurch erforderlichen Korrekturen sind an den angegebenen Werten bereits angebracht.

Die Versuchstemperatur wurde konstant auf 21·5° gehalten, was sich durch schwach vorgewärmtes fliessendes Wasser unschwer erreichen liess. Bei 21·5° kann die Dissociationskonstante des Wassers $H' . OH' = 10^{-14}$ gesetzt werden[1]). Die in Spalte 3 verzeichneten Werte für H' wurden unter Benutzung dieses Werts aus den gemessenen OH'-Konzentrationen berechnet. Zur Bestimmung der OH'-Konzentrationen liess sich die Reststrommethode in zweierlei Weise benutzen. Einerseits wurde vor Beginn jeder Messungsreihe festgestellt, ob die Lösung auch tatsächlich neutral war. In einigen Fällen war das nicht ganz der Fall; es wurden dann einige Tropfen äusserst verdünnter Säure oder Lauge hinzugegeben, bis die bekannten Werte der neutralen Stromspannungskurve wieder erreicht waren. Erst dann erfolgte der Zusatz der alkoholischen Phenolphtaleinlösung. Die Werte der Stromspannungskurve wurden dadurch nicht verändert, solange die Konzentration des insgesamt zugesetzten Phenolphtaleins nicht grösser als $3 \cdot 10^{-5}$ war; bei

[1]) Vgl. die Angaben von Sörensen, Biochem. Zeitschr. 21, 163 ff. (1909).

einigen Versuchen, mehr zuzusetzen, machte sich ein störender Einfluss (offenbar des Alkohols) auf die Elektroden geltend.

Zu dieser sicher vollkommen neutralen Lösung wurden dann abgemessene Mengen $^1/_{100}$-norm. $Ba(OH)_2$ zugesetzt; die hieraus berechneten Konzentrationen der OH' sind in Spalte 1 angegeben.

Ein zweiter Wert für die so erreichte OH'-Konzentration wurde mittels der Reststrommethode gewonnen. Nach jedem neuen Zusatz wurde eine Stromspannungskurve aufgenommen. Es zeigte sich, dass die mit 0·02 Volt aufgenommenen Stromstärkewerte vollkommen linear mit der OH'-Konzentration anstiegen. Aus den Werten für I bei den OH'-Konzentrationen 2 und 3.10^{-5} ergab sich die empirische Beziehung:

$$OH' = \frac{I}{4{\cdot}25} + 1{\cdot}115,$$

wo I die am Galvanometer abgelesene Stromstärke in Sk.-Teilen ist. Es sei noch einmal betont, dass diese Beziehung, gemäss den Betrachtungen über die Reststrommethode im allgemeinen, natürlich nur gilt, solange Elektrodenoberfläche und Rührgeschwindigkeit unverändert bleiben. Unter dieser Voraussetzung aber gibt sie sehr befriedigende Resultate. In dem ganzen Bereich der benutzten Lösungen stimmen die in Spalte 2 verzeichneten OH'-Werte sehr gut mit den aus den Zusätzen zum neutralen Elektrolyten berechneten in Spalte 1 überein. Infolge der grössern Empfindlichkeit sind dabei die Reststromwerte zweifellos die genauern; sie wurden zur Berechnung der H'-Werte in Spalte 3 verwendet.

Dass für saure Lösungen, wo es sich um eigentliche Restströme handelt, auch beliebige H'-Konzentrationen infolge ihrer linearen Abhängigkeit von den Reststromwerten aus diesen sich berechnen lassen, ist oben gezeigt worden. Bei den dabei verwendeten Spannungen sind in alkalischen Lösungen infolge des logarithmischen Ansteigens der Stromspannungskurven die I-Werte so hoch, dass stets Polarisation der grossen Elektrode eintritt, und genaue Messungen der Stromstärke unmöglich sind. Dass es bei den hier betrachteten Messungen dann doch gelang, zu befriedigenden Resultaten zu kommen, scheint die Verwendbarkeit der Reststrommethode zu erhöhen. Namentlich eignet sie sich gerade für solche Fälle, wo es sich darum handelt, möglichst rasch und exakt in gleichartigen Lösungen wechselnde H'-Konzentrationen zu messen.

Versuche, in ähnlicher Weise ein Beispiel für die Anwendbarkeit der Methode auf saurem Gebiet zu geben, wo die Empfindlichkeit noch etwas grösser ist, scheiterten leider. Die Absorption des zu diesem Zweck

untersuchten Nitrophenols ist nämlich im sichtbaren Teil des Spektrums zu gering, um mit der vorhandenen Versuchsanordnung genügend exakte Werte für die Menge des gefärbten Anteils zu erhalten. Überdies wären hier neue Resultate nicht zu erwarten gewesen, da die grosse Zahl der auf saurem Gebiet vorgenommenen Messungen die Anwendbarkeit der Methode genügend erwiesen hat.

Will man diese Messungen zur Bestimmung der Dissociationskonstante des Phenolphtaleins verwenden, so ist zunächst als Ergebnis aller neuern Arbeiten hervorzuheben, dass das Phenolphtalein als zweibasische Säure anzusehen ist, und dass deshalb die die Umlagerung begleitende Dissociation[1]) nur durch zwei Konstanten dargestellt werden kann.

Darüber, welcher Art diese Umlagerung ist, scheint eine vollständige Übereinstimmung der verschiedenen Forscher noch nicht erzielt zu sein, endgültige Klärung kann nur durch Forschungen organisch-chemischer Art erzielt werden, die hier vorliegenden Messungen können nur zeigen, dass sich die Berechnung mit zwei Konstanten durchführen lässt, falls man, wie auch Wegscheider, annimmt, dass das zuerst entstehende Ion ungefärbt ist. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Rechnung folgendermassen durchführen.

Bezeichnen wir wie oben die Konzentration der anfangs zugesetzten Phenolphtaleinmenge mit a, die Konzentration des bei dem ersten Dissociationsvorgang entstehenden einwertigen Ions mit X, müssen folgende Gleichungen bestehen:

$$\frac{X \cdot H^{\cdot}}{a - b - X} = k_1 \qquad \text{(I)}$$

$$\frac{b \cdot H^{\cdot}}{X} = k_2. \qquad \text{(II)}$$

Die von Hildebrand verwendete Gleichung lautet in dieser Bezeichnungsweise:

$$\frac{b \cdot H^{\cdot}}{a - b} = k'. \qquad \text{(III)}$$

X aus (I) ausgedrückt, ergibt:

$$X = \frac{k_1 (a - b)}{H^{\cdot} + k_1}. \qquad \text{(IV)}$$

Man sieht, dass, sobald $H^{\cdot}$ neben k_1 verschwindet, $X = a - b$ und demgemäss Gleichung (II) mit (III) identisch wird. Die bei hinreichend kleinem $H^{\cdot}$ nach Gleichung (III) berechnete Konstante Hildebrands muss deshalb gleich dem k_2 der Gleichung (II) sein. Wie sich aus

[1]) Vgl. Nernst, Theor. Chemie, VI. Aufl., S. 533.

Tabelle 8.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nummer	$OH' \cdot 10^5$	$OH' \cdot 10^5$	$H' \cdot 10^{10}$	$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^6$	$(a-b) \cdot 10^6$	$X \cdot 10^6$	$k \cdot 10^{10}$ nach *Hildebrand*	$k \cdot 10^{10}$	Abweichung vom Mittelwert	$K \cdot 10^{10}$	Abweichung vom Mittelwert
1	0·80	—	12·25	18·0	0·36	17·64	1·69	0·26	2·66	+ 0·83	3·05	+ 1·57
2	1·00	—	10·00	12·0	0·34	11·66	1·34	0·29	2·52	+ 0·69	2·90	+ 1·42
3	1·00	—	10·00	20·0	0·22	19·78	2·28	0·11	0·97	— 0·86	1·12	— 0·36
4	1·20	—	8·30	12·0	0·34	11·66	1·58	0·24	1·78	— 0·05	1·09	— 0·39
5	1·20	—	8·30	27·0	0·43	26·57	3·60	0·14	0·99	— 0·84	1·11	— 0·37
6	1·50	—	6·65	18·0	0·79	17·21	2·80	0·31	1·88	— 0·05	1·99	+ 0·51
7	2·00	2·00	5·00	27·0	1·04	25·96	5·33	0·21	0·98	— 0·85	1·05	— 0·43
8	2·26	2·25	4·35	12·0	0·84	11·16	2·53	0·33	1·48	— 0·40	1·40	+ 0·08
9	2·69	2·40	4·16	20·0	1·21	18·79	4·48	0·27	1·13	— 0·70	1·12	— 0·36
10	2·20	2·41	4·15	12·0	1·34	10·64	2·55	0·55	2·18	+ 0·35	2·16	+ 0·58
11	3·20	3·00	3·33	11·9	1·74	10·16	2·85	0·57	2·03	+ 0·20	1·86	+ 0·38
12	3·00	3·00	3·33	11·2	1·41	9·79	2·78	0·48	1·70	— 0·13	1·60	+ 0·12
13	3·00	3·00	3·33	12·0	1·65	10·35	2·91	0·54	1·88	+ 0·05	1·77	+ 0·29
14	3·40	3·40	2·94	19·8	2·35	17·45	5·36	0·40	1·28	— 0·60	1·15	— 0·33
15	3·80	3·70	2·70	11·9	2·29	9·61	3·14	0·64	1·96	+ 0·13	1·76	+ 0·28
16	3·60	3·70	2·70	11·6	2·13	9·47	3·08	0·61	1·87	+ 0·04	1·65	+ 0·17
17	4·80	4·88	2·05	28·0	5·59	22·41	8·70	0·50	1·32	— 0·51	1·05	— 0·43
18	5·00	4·92	2·03	20·5	4·25	16·25	6·26	0·53	1·38	— 0·45	1·08	— 0·40
19	5·00	5·10	1·96	11·0	3·05	7·95	3·18	0·75	1·90	+ 0·07	1·48	± 0·00
20	5·20	5·10	1·96	11·9	3·20	8·70	3·48	0·72	1·79	— 0·04	1·42	— 0·06
21	6·00	5·60	1·78	18·5	6·10	12·40	5·25	0·88	2·05	+ 0·22	1·55	+ 0·07
22	7·00	6·65	1·50	20·5	7·90	12·60	5·85	0·96	2·00	+ 0·17	1·41	— 0·07
23	6·80	—	1·47	28·0	11·00	17·00	8·00	0·96	2·01	+ 0·18	1·40	— 0·08
24	7·60	7·50	1·33	19·1	7·29	11·81	5·83	0·82	1·66	— 0·17	1·09	— 0·39
25	8·40	8·40	1·19	11·8	5·79	6·01	3·15	1·14	2·17	+ 0·34	1·36	— 0·12
26	9·20	9·10	1·10	20·5	10·30	10·20	5·53	1·11	2·05	+ 0·22	1·24	— 0·24
27	9·00	9·12	1·09	20·0	9·95	10·05	5·46	1·02	1·98	+ 0·15	1·17	— 0·31
28	11·20	11·70	0·85	19·1	10·25	8·85	5·15	0·98	1·73	— 0·10	0·86	— 0·62
29	12·00	12·10	0·83	20·5	13·00	7·50	4·57	1·44	2·35	+ 0·52	1·21	— 0·27
30	12·30	12·50	0·80	20·5	12·70	7·80	4·85	1·30	2·10	+ 0·27	1·05	— 0·43
31	13·60	13·60	0·74	19·2	12·70	6·50	4·10	1·47	2·32	+ 0·49	1·08	— 0·40
									Mittel:	1·83		1·48

Die Spalten der Tabelle 8 enthalten:

1. OH' berechnet aus der zugesetzten Menge.
2. OH' berechnet aus den Reststromwerten.
3. H' berechnet aus (2) für $t = 21{\cdot}5°$.
4. a Menge des insgesamt zugesetzten Phenolphtaleins.
5. b Menge des gefärbten Phenolphtaleins.
6. $a - b$ Menge des ungefärbten Phenolphtaleins.
7. $X = \dfrac{k_1 (a-b)}{k_1 + H'}$ Menge des ungefärbten Ions ($k_1 = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$).
8. $k' \cdot 10^{10} = \dfrac{H' \cdot b}{a-b}$ (Hildebrands Gleichung).
9. $k_2' \cdot 10^{10} = \dfrac{H' \cdot b}{X}$.

10. Abweichungen vom Mittelwert $k_2 = 1{\cdot}88 \cdot 16^{-10}$.

11. $K \cdot 10^{20} = \dfrac{b \cdot H'^2}{a - b}$.

12. Abweichungen vom Mittelwert $K = 1{\cdot}46 \cdot 10^{-20}$.

Spalte 8 ergibt, ist das in der Tat der Fall; die nach Gleichung (III) berechneten Werte für k' steigen mit abnehmendem H' regelmässig an und erreichen schliesslich nahezu den Wert von k_2.

Zur Berechnung von X aus Gleichung (IV) ist der Wert von k_1 zu bestimmen. Durch Probieren ergab er sich zu $k_1 = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$. Aus der von Wegscheider für den analogen Fall angenommenen Hydrolysenkonstante würde sich ein zehnmal grösserer Wert ergeben, doch betont Wegscheider das Ungewisse dieser Annahme. Die Übereinstimmung ergibt sich aus Spalte 9. Hier wurde k_1 aus Gleichung (II) unter Benutzung der entsprechenden X-Werte aus Spalte 7 berechnet. Als Mittel von 31 Messungen ergibt sich $k_2 = 1{\cdot}83 \cdot 10^{-10}$, während Hildebrand $k' = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-10}$ fand. Die Übereinstimmung erscheint befriedigend, wenn man bedenkt, dass Hildebrands Wert eher etwas zu niedrig sein müsste, weil die Bedingung $X = a - b$ doch nur annähernd erfüllt war.

Die Differenzen der einzelnen Werte in Spalte 9 sind nicht unbeträchtlich, aber unregelmässig. Die grösste Fehlerquelle ist wohl bei der Messung von a zu suchen. Die Zugabe so geringer Mengen aus einer Pipette war trotz aller Sorgfalt leicht etwas ungenau. Versuche, diese Fehlerquelle durch Anwendung verdünnterer alkoholischer Phenolphtaleinlösungen oder durch Erhöhung der Phenolphtaleinkonzentration in der Lösung auszuschalten, scheiterten wegen des störenden Einflusses des Alkohols auf die Färbung wie auf die H'-Messung.

Zwei Umstände bedürfen vielleicht noch der Erwähnung. Die zuletzt behandelte Berechnungsweise ergibt $k_2 > k_1$, während das Umgekehrte häufiger beobachtet wurde. Da der Unterschied aber nicht sehr gross ist, und ferner k_1 ja nicht eigentliche Dissociationskonstante, sondern zugleich durch die die Dissociation begleitende Umlagerung bedingt ist, ist diese Art der Berechnung vielleicht doch zulässig.

Ferner fanden Wegscheider und ich, dass der Grenzwert für k' bei der Berechnung nach Gleichung (III) erreicht wird, sobald das Verhältnis $\dfrac{OH'}{a} > 2$ ist, während dieses Verhältnis bei Hildebrand stets wesentlich kleiner als 2 bleibt. Dieser scheinbare Widerspruch erledigt sich dadurch, dass für Wegscheider und mich die Menge des überhaupt vorhandenen Alkalis gleich der OH'-Konzentration ist, während

bei Hildebrand das undissociierte NH_4OH auch zu berücksichtigen ist und vermutlich die Färbung sekundär beeinflusst. Hierin ist es auch begründet, dass Hildebrand den Grenzwert von k_2 in einem weit grössern Gebiet erreicht. Ein analoger Einfluss zeigt sich ebenso deutlich in den Versuchen Mac Coys, der zunächst mit $Ba(OH)_2$, dann ebenfalls mit dem NH_4Cl—NH_4OH-Gemisch arbeitete.

Die Berechnung der beiden Dissociationskonstanten ist, wie oben gezeigt, an die Gültigkeit bestimmter Vorstellungen über die Art der Umlagerung geknüpft, solange es an einer genügend sicheren Kenntnis hierüber fehlt, erscheint es daher nicht angängig, den gefundenen Zahlenwerten eine mehr als informatorische Bedeutung beigemessen.

Eine Vereinfachung der Betrachtung ist es, aus den gemessenen Werten nur eine Gleichgewichtskonstante für den Vorgang:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; C_6H_4-OH \\ C{=}C_6H_4-OH \\ \quad\;\; C_6H_4-COO- \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} \quad\;\; C_6H_4O' \\ C{=}C_6H_4{=}O+2H^{\cdot} \\ \quad\;\; C_6H_4COO' \end{array}$$

zu berechnen. Im Sinne der obigen Bezeichnungsweise hat man dann zu schreiben:

$$\frac{b\,.\,H^{\cdot 2}}{a-b} = K$$

und macht sich dadurch von allen noch immer willkürlichen Annahmen über den Mechanismus des Dissociationsvorgangs frei. Die hiernach berechneten Werte für K finden sich in Spalte 11 der Tabelle. Ihre Schwankungen sind im Bereich der möglichen Versuchsfehler, lassen jedoch einen geringen Gang erkennen. In jedem Fall liefern sie den Beweis dafür, dass das gefärbte Phenolphtalein sich wie eine zweibasische Säure verhält.

Anwendbarkeit der Methode für praktische Zwecke.

Konnten auch, wie soeben ausgeführt, die mit Phenolphtalein angestellten Untersuchungen nicht zur Festsetzung von bestimmten Werten für die Dissociationskonstanten führen, so liefern sie doch — und das war ihr Hauptzweck — ein deutliches Bild von der Anwendbarkeit der Reststrommethode. In allen den Fällen, wo es sich um Ausführung einer grössern Anzahl von Bestimmungen der $H^{\cdot}$-Konzentration in gleichartigen Lösungen handelt, erscheint ihre Verwendung besonders zweckmässig. Wie oben erwähnt, ist sie in etwas grösserer Entfernung vom Neutralitätspunkt empfindlicher als die Potentialmethode und hat vor dem üblichen Verfahren das Potential zu bestimmen, auch den

Vorzug rascherer Einstellung. Alle sekundären Fehlerquellen lassen sich unschwer aus dem ganzen Charakter der Stromspannungskurven erkennen.

Gegenüber der Verwendung von Puffergemischen zur Herstellung einer bestimmten $H^{\cdot}$-Konzentration hat die Methode den Vorzug, eine direkte Angabe der in jedem Augenblick tatsächlich vorhandenen $H^{\cdot}$-Konzentration zu liefern, und gerade bei Messungen an gefärbten Lösungen den erheblichen Vorteil, dass die Neutralsalzwirkung hier ganz wegfällt oder doch leicht eliminiert werden kann. Dass die Ausschaltung einer eventuellen Neutralsalzwirkung bei optischen Messungen von grosser Bedeutung für die definitiven Resultate ist, zeigt sich beim Phenolphtalein besonders deutlich. Die grossen Unterschiede in den Ergebnissen verschiedener Messungen scheinen mit Sicherheit darauf hinzudeuten, dass ein erheblicher Einfluss der in der Lösung vorhandenen Neutralsalze, besonders der Ammoniumsalze, auf die Intensität der Färbung besteht.

Weiterhin könnte noch die Anwendung der Methode bei Messungen an schwachen Säuren in Betracht kommen. Die Intensität des Reststroms wird dann bedingt durch die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen zuzüglich der Konzentration der undissociierten Säure, die ja ebenfalls als Depolarisator wirkt. Gerade in solchen Fällen ist es oft schwierig durch Titration zu einem eindeutigen Resultat zu kommen, und es erscheint nicht aussichtslos hier die Reststrommethode heranzuziehen. Man könnte dann etwa in derselben Lösung gleichzeitig durch eine Potentialmessung die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen allein bestimmen und aus der Intensität des Reststroms einen Wert für die Summe $H^{\cdot}$-Ionen + undissociierter Säure finden. In diesem Falle wurde also die Reststrommethode im Verein mit der Potentialmethode eine willkommene Ergänzung der schon vorhandenen Methoden bieten können. Auf die Schwierigkeiten, welche durch die grosse Empfindlichkeit der Elektroden unter Umständen entstehen, wurde oben ausführlich hingewiesen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde untersucht, welche Bedingungen sich aus den Reststromgleichungen für die Bestimmungen des Neutralitätspunkts aus der Intensität des Grenzstroms ergeben.

2. Die angegebene Versuchsanordnung ermöglichte es, in Lösungen starker Säuren und Basen bei Anwesenheit überschüssigen Neutralsalzes den Neutralitätspunkt zu finden. Innerhalb des Gebiets vollständiger Dissociation lässt sich die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen aus der Grenz-

stromintensität ohne weiteres berechnen. Einer Änderung der $H^{\cdot}$-Konzentration von 10^{-6} bis $4 . 10^{-6}$ entsprach ein Unterschied der Grenzstromintensität von etwa $1 . 10^{-7}$ Amp.

3. In Lösungen schwacher Säuren und Basen liefert die Methode weniger exakte Resultate. Ist das Neutralsalz hydrolytisch gespalten, so lässt sie sich zur Bestimmung der Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen nicht mehr verwenden.

4. Die Reststrommethode wurde zur Bestimmung der Dissociationskonstante des Phenolphtaleins angewandt. Der Dissociationsvorgang beim Farbumschlag des Phenolphtaleins kann nur als der einer zweibasischen Säure betrachtet werden. Damit ist auch die Unstimmigkeit verschiedener früherer Messungen erklärt.

5. Es wurde auf die mögliche Verwendung der Methode für bestimmte praktische Fälle hingewiesen.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Nernst, meinem hochverehrten Lehrer, für seine gütige und fördernde Anregung, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und sein reges Interesse an dem Fortgang der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Zu lebhaftem Dank bin ich auch Herrn Dr. Eucken verpflichtet.

Eine Fehlerquelle bei der Charakterisierung chemischer Individuen.

Von

Rud. Wegscheider.

(Eingegangen am 29. 6. 12.)

Von meinen Mitarbeitern wurden drei Methylestersäuren erhalten, welche sich von derselben Nitrohemipinsäure ableiteten[1]). Dass es sich um drei verschiedene Stoffe handle, wurde daraus geschlossen, dass jeder dieser Stoffe sich beim Umkristallisieren nicht weiter veränderte, und insbesondere daraus, dass jeder einen konstanten und ziemlich scharfen Schmelzpunkt zeigte. Es konnte auch gezeigt werden, dass nicht etwa zwei von diesen Stoffen polymorphe Formen einer und derselben Verbindung seien. Da sich anderseits von der Nitrohemipinsäure nur zwei isomere Estersäuren ableiten können, musste der Schluss gezogen werden, dass einer der drei Stoffe nicht die Konstitution einer Nitrohemipinestersäure habe. Dieser Schluss hat sich später als unrichtig erwiesen[2]), und zwar, weil eine der Voraussetzungen, auf denen der Schluss beruhte, sich als irrig erwies, nämlich die, dass drei verschiedene Stoffe vorliegen. Besondere Verhältnisse hatten es schwer gemacht, ein Gemisch von Isomeren als solches zu erkennen. Da solche Verhältnisse auch in andern Fällen das Vorliegen reiner chemischer Verbindungen vortäuschen können, sollen sie im folgenden kurz besprochen werden[3]).

Es ist bekannt, dass Stoffe, welche Mischkristalle bilden, sehr schwer oder unter Umständen gar nicht getrennt werden können[4]). Es können

[1]) Wegscheider und von Rušnov, Monatsh. f. Chem. **29**, 541 (1908); Wegscheider und Strauch, ebenda **29**, 557 (1908).

[2]) Vgl. die ungefähr gleichzeitig in den Monatsh. f. Chem. erschienene Arbeit von Wegscheider und Müller über Nitrohemipinestersäuren.

[3]) Die dritte (*a*-)Thiophensäure von V. Meyer [Lieb. Ann. **236**, 200 (1886)] gehört nicht zu den hier besprochenen Fällen; denn Voerman [Rec. trav. chim. **26**, 293 (1907)] hat gezeigt, dass sie aus Mischkristallen bestand. Der von Perrier und Caille [Compt. rend. **146**, 769 (1908)] beschriebene Fall scheint dagegen den folgenden Darlegungen zu entsprechen. Diese Autoren haben schon eine „Mischung nahe der eutektischen" vermutet, aber nicht erkannt, warum sie regelmässig erhalten wird.

[4]) Vgl. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, 2. Aufl. II[3], 153 (Leipzig 1906).

sich aber auch Schwierigkeiten ergeben, wenn die Stoffe keine Mischkristalle bilden, Schwierigkeiten, welche auch die Trennung von Stoffen mit beschränkter Mischbarkeit selbst dann vereiteln können, wenn die aus der Existenz von Mischkristallen sich ergebenden Hindernisse überwunden werden können.

Es sollen die Löslichkeiten zweier Isomeren in einem bestimmten Lösungsmittel bei gegebener Temperatur (und zwar im Fall von Löslichkeitsbeeinflussungen in der für beide gesättigten Lösung) sich wie $1:a$ verhalten. Hat man die beiden Isomeren im Verhältnis $1:b$, wobei $b>a$, und lässt man ihre Lösung in dem gegebenen Lösungsmittel bei der gegebenen Temperatur eindunsten, so wird die Lösung zuerst für das zweite Isomere übersättigt werden, und dieses wird sich ausscheiden. Hierdurch verschiebt sich das Verhältnis der Isomeren in der Lösung zuungunsten des auskristallisierenden Isomeren, so dass schliesslich das Verhältnis $1:a$ erreicht wird. Treten keine erheblichen Übersättigungserscheinungen auf, so bekommt man also beim Kristallisieren zuerst das eine Isomere rein, später aber ein Gemisch beider in einem ganz bestimmten, von den Löslichkeiten abhängigen Mengenverhältnis. Eine Kristallisation, welche das andere Isomere rein enthält, kann überhaupt nicht auftreten. Für die Trennung des so entstehenden konstant zusammengesetzten Gemisches durch gebrochene Kristallisation[1]) gibt es zwei Möglichkeiten. Die Trennung ist möglich, wenn es gelingt, die Kristallisation so zu leiten, dass nur das eine Isomere auskristallisiert, während die Lösung für das andere übersättigt bleibt. Das tritt sehr häufig ein, ohne dass es vom Chemiker bewusst veranlasst wurde; um die Kristallisation bewusst so zu leiten, bedarf man des einen Isomeren. Besitzt man es, so kann die Übersättigung für dieses durch Einsaat aufgehoben werden. Die zweite Möglichkeit besteht in der Verwendung eines andern Lösungsmittels oder einer andern Temperatur, wenn durch Änderung des Lösungsmittels oder der Temperatur sich das Verhältnis $1:a$ ändert. Zu dieser zweiten Möglichkeit ist folgendes zu bemerken.

Carnelley und Thomsen[2]) haben den Satz aufgestellt, dass das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Isomeren nahezu unabhängig ist von der Natur des Lösungsmittels. Würde dieser Satz für alle Lösungsmittel

---

[1]) Ausserdem besteht beim Kristallisieren noch die Möglichkeit, die Gemengteile mechanisch zu trennen, z. B. durch Schlämmen, wenn die Dichten genügend verschieden sind, oder durch Auslesen, falls man genügend wohlausgebildete und unterscheidbare Kristalle erhält.

[2]) J. B. f. Chem. 1888, 253; vgl. auch Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl. I, 1067 (Leipzig 1891).

und Temperaturen genau gelten, so würde von den zwei Möglichkeiten, ein Gemisch, welches die Isomeren im Verhältnis $1:a$ enthält, zu trennen, nur die eine auf dem Übersättigtbleiben für eines der Isomeren beruhende anwendbar sein. Nun ist dieser Satz glücklicherweise nicht streng und nicht allgemein gültig[1]), und es wird daher in vielen Fällen möglich sein, Isomere durch Umkristallisieren zu trennen, auch wenn die Trennung nicht durch Übersättigungserscheinungen begünstigt wird; erforderlich hierfür ist der Wechsel des Lösungsmittels oder der Kristallisationstemperatur. Aber immerhin ist der Satz von Carnelley und Thomsen in vielen Fällen annähernd bestätigt; in diesen Fällen können sich für die Trennung von Isomeren ernste Schwierigkeiten ergeben.

Ist infolge des Zutreffens des Satzes von Carnelley und Thomsen ein Gemisch nicht durch Umkristallisieren trennbar, so wird es in der Regel seine Eigenschaft als Gemisch noch durch den unscharfen Schmelzpunkt verraten[2]). Aber auch dieses Kennzeichen eines Gemisches kann versagen. Dies tritt ein, wenn das Verhältnis der Löslichkeiten $1:a$ mit der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches zusammenfällt. Denn dann liefert das Umkristallisieren eine Substanz von der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches; dieses hat aber einen scharfen Schmelzpunkt. Die Zusammensetzung des eutektischen Gemisches und ebenso die Löslichkeiten sind allerdings vom Druck abhängig, und es kann daher die verhängnisvolle Gleichheit des Löslichkeitsverhältnisses und der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches durch Druckänderungen verschwinden. Aber wegen der Geringfügigkeit des Druckeinflusses kommt das praktisch kaum in Betracht.

Anmerkung. Dieselben Verhältnisse können auch auftreten, wenn die beiden Stoffe im festen Zustand Mischkristalle mit Mischlücke bilden, und das Verhältnis der gelösten Stoffe in der für beide Mischkristallarten gesättigten Lösung einer in die Mischungslücke fallenden Zusammensetzung entpricht. Dann kristallisieren zuerst Mischkristalle oder Mischkristallgemenge aus, die an dem einen Stoff verhältnismässig reicher sind als die für beide Mischkristallarten gesättigte Lösung; schliesslich aber kann ein Gemenge von Mischkristallen herausfallen, dessen Zusammensetzung mit dem Mengenverhältnis in der für beide Mischkristallarten gesättigten Lösung übereinstimmt, und welches durch Umkristallisieren unter denselben Be-

[1]) Vgl. van 't Hoff, Vorl. über theoret. u. physik. Chemie II, 130 (Braunschweig 1899).

[2]) Ein unscharfer Schmelzpunkt kann aber auch bei einer reinen Substanz auftreten, wenn sie sich nämlich beim Erwärmen schon unterhalb des Schmelzpunkts teilweise zersetzt und daher beim Schmelzpunkt ein Gemisch der ursprünglichen Substanz mit den Zersetzungsprodukten ist. Vgl. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 16, 81 (1895); Chemiker-Zeitung (Cöthen) 29, 1225 (1905).

dingungen nicht weiter trennbar ist[1]). Entspricht dieses Gemisch ausserdem der Zusammensetzung der Schmelze beim eutektischen Punkt, so hat es auch einen scharfen Schmelzpunkt.

Zusammenfassung.

Wenn zwei Isomere bei allen Temperaturen die Regel von Carnelley und Thomsen über das konstante Löslichkeitsverhältnis genau befolgen, und wenn das Verhältnis der Löslichkeiten gleich ist der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches, so geben ihre Gemische beim Umkristallisieren neben andern Fraktionen, die bestenfalls den einen der beiden Stoffe rein liefern können, ein Gemisch von scharfem Schmelzpunkt, welches beim Umkristallisieren höchstens mit Hilfe von Übersättigungserscheinungen oder mechanisch getrennt werden kann.

[1]) Vgl. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, 2. Aufl. II[2], 157 (Leipzig 1906).

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

Über das Chromylchlorid.

Von

E. Moles und L. Gómez.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 6. 12.)

Das von Berzelius entdeckte Chromylchlorid ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, die aber alle älteres Datum tragen. In neuester Zeit ist nur seine Wirkung als Oxydations- und Chloriermittel, besonders in der organischen Chemie, mehrfach untersucht worden. Der Name des Produkts stammt von H. Rose her, der die richtige Zusammensetzung CrO_2Cl_2 feststellte, gegenüber der Annahme von Thomson, der das Produkt als Chlorcromic acid bezeichnet und ihm die Zusammensetzung CrO_3Cl_2 zugeschrieben hatte. Die physikalischen Konstanten des CrO_2Cl_2 wurden von Walter, Carstanjen, Dumas und Thorpe bestimmt, und von Wöhler, Hermann und Köchlin, Geuther, Schiff, Etard u. a. m. sind verschiedene Darstellungsmethoden angegeben worden[1]). Nach den in der Literatur vorhandenen Daten scheint es, dass Thorpe der einzige war, der mit ziemlich reinem Produkt gearbeitet hat.

Darstellungsweise.

Das Chromylchlorid wurde mittels einer tubulierten Retorte von etwa 1·5 Liter Fassungsvermögen in Verbindung mit einer Vorlage, die auch tubuliert und mit Winklerscher Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure verbunden war, dargestellt.

Vor dem Gebrauch wurde der Apparat sorgfältig getrocknet und

[1]) Eine zusammenfassende Übersicht der ältern Literatur findet man in Graham-Otto, Handbuch der Chemie **2**, 1086, 5. Aufl. und bei Dammer, Handbuch d. anorgan. Chemie **3**, 541 (1893). Vgl. aber besonders: G. Rohde, Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion". In neuerer Zeit sind noch Darstellungsmethoden von W. Autenrieth [Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2054 (1902)], H. Drake Law u. F. Mollwo Perkin [Journ. Chem. Soc. **91**, 191 (1907)], F. Schulz [Petroleum **6**, 189 (1910)], H. S. Fry [Journ. Am. Chem. Soc. **33**, 697 (1911)] angegeben worden.

dann ein Gemisch aus Kochsalz und Kaliumdichromat, beide ganz trocken und fein gepulvert und in der folgender Gleichung entsprechenden Gewichtsmenge:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,NaCl + 6\,H_2SO_4 = NaHSO_4 + 2\,KHSO_4 + 2\,CrO_2Cl_2 + 3\,H_2O$$

(also auf 50 g Kochsalz etwa 80 g Dichromat), in die Retorte eingebracht. Mittels eines Scheidetrichters, der in die Mündung der Retorte eingestellt war, wurden 150 g rauchende Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzugefügt. Es tritt schon in der Kälte die Reaktion ein, unter reichlicher Entwicklung von Chlor und Chromylchloriddämpfe. Die Vorlage wurde während des Versuchs mit Leitungswasser gekühlt. Bei gelinder Erwärmung (im Baboschen Luftbad) wird die Reaktion begünstigt, die ohne Schwellen der Masse sich schnell weiter fortsetzt. Sobald die Schaumbildung aufhört, wird die Erhitzung unterbrochen, und der Apparat der Abkühlung überlassen.

So erhält man ein gutes Produkt mit einer Ausbeute, die etwa 50 % der theoretischen entspricht (auf das Chrom bezogen). Wird nun stärker oder länger erhitzt, um die Ausbeute zu vermehren, so tritt dies auch wirklich ein, aber das Produkt wird mit Chlor gesättigt und enthält Chromoxydflocken, die aus dem durch die Wärme zersetzten Chromylchlorid stammen:

$$CrO_2Cl_2 \rightarrow Cl_2 + CrO_2.$$

Die erhaltene dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wurde dann rasch in eine Flasche übergegossen, mit etwas reinem Quecksilber durchgeschüttelt, um den Chlorüberschuss zu beseitigen, und fraktioniert. Nach der Reaktion bleibt in der Retorte ein Rückstand, der ausser den gebildeten Alkalisulfaten und nicht zersetztem Kaliumdichromat noch eine grüne amorphe Masse enthält, die sich mit reichlicher Chlorentwicklung in Wasser löst. Aus dieser Lösung lässt sich durch Verdampfung ein alkohollöslicher, dunkler Rückstand gewinnen. Die alkoholische Lösung ist intensiv grün gefärbt und wird beim Erhitzen trübe. Diese Erscheinung kommt zweifellos von der Bildung von Chrompolyschwefelsäureverbindungen her, die dann in grünes und violettes Chromsulfat umgewandelt werden. So ist also die Reaktion der Chromylchloridbildung viel komplizierter als im allgemeinen angenommen wird.

Wird anstatt rauchender, gewöhnliche Schwefelsäure verwendet, so entsteht nur eine Chlorentwicklung in der Kälte. Beim Erhitzen tritt plötzlich eine heftige Reaktion ein, unter Schwellung der Masse,

die in die Vorlage überläuft[1]). Nach Etard[2]) lässt sich eine maximale Ausbeute erreichen, wenn die Reaktion nach der Gleichung:

$$Cr_2O_7K_2 + 4NaCl + 3SO_3 = K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 2CrO_2Cl_2$$

verläuft. Es ist zweifelhaft, ob die Reaktion in dieser Weise vor sich geht, denn wird ein Gemisch von Kochsalz, Dichromat und Phosphorsäureanhydrid stark erhitzt, so bildet sich kein Chromylchlorid, wird dann aber in der Kälte Schwefelsäure hinzugefügt, so tritt sofort eine Entwicklung ein. Es wird auch empfohlen[3]), das Gemisch von Kochsalz und Kaliumdichromat zusammenzuschmelzen, um eine mässige Reaktion zu erhalten. Das ist bei unserer Darstellungsweise nicht nötig.

Zur Fraktionierung des Chromylchlorids wurde ein ganz aus Glas angefertigter Apparat gebraucht, ohne irgendeine Gummiverbindung, die Korkverschlüsse waren mit Asbestpapier aufgeklebt. Bei jeder Fraktionierung ging die Hauptfraktion in einem Intervall von 0·3° über, und das erhaltene Chromylchlorid bildete eine ganz klare, bewegliche, dunkelrot gefärbte Flüssigkeit ohne irgendwelche braune Nuance, die sie dem Brom ähnlich macht. Die schweren Dämpfe haben rubinrote Farbe und werden in Berührung mit feuchter Luft nach den Gleichungen:

$$2CrO_2Cl_2 + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_7H_2 + 4HCl,$$
$$CrO_2Cl_2 \rightarrow Cl_2 + CrO_2$$

zersetzt. Das gebildete Chromoxyd bleibt als unlöslicher Rückstand in dem nicht zersetzten Chromylchlorid zurück, dessen Farbe dunkler wird. Bei Luftabschluss und vor Licht geschützt, lässt sich das Produkt unzersetzt lange erhalten, bei unsern Versuchen wurde aber immer frisch destilliertes Produkt verwendet. Bei den von Chromylchlorid hervorgerufenen Oxydationen ist immer Ozongeruch deutlich zu merken, und die Dämpfe bläuen das Jodkaliumstärkepapier. Auf flüssiges Ammoniak und auf Pyridin, bei −20°, wirkt das Chromylchlorid sehr heftig ein. Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Ameisensäure und Formamid reagieren auch sehr heftig schon in der Kälte. In Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff löst sich das Produkt ohne merkliche Zersetzung.

---

[1]) Nach F. Schulz (loc. cit.) lässt sich mit gewöhnlicher Schwefelsäure (94 %) gute Ausbeute, über 80 % der Theorie, gewinnen. Das Destillat ist aber mit einem schwarzen Öl überschichtet (Chromoxyd), nach dem Verf. selbst ist also das Verfahren für die Gewinnung eines reinen Produkts nicht geeignet.

[2]) Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 221 (1881).

[3]) Erdmann Anorgan. Chemie, S. 661.

Bestimmung der Siedetemperaturen.

Die Fraktionierungsversuche wurden bei gewöhnlichem Druck (in Madrid zwischen 690 und 715 mm Quecksilber schwankend) ausgeführt. Um aber den Siedepunkt bei normalem Druck von 760 mm festzustellen, wurden mehrere Bestimmungsreihen der Siedetemperaturen bei verschiedenen Drucken angestellt. Den verwendeten Apparat zeigt Fig. 1; er ist von andern für diesen Zweck bestimmten Apparaten[1]) nicht sehr verschieden. Dabei ist *A* ein Fraktionierkolben, der das Chromylchlorid enthalten soll, und dessen seitliches Ansatzrohr verlängert und mit einem Wassermantel versehen und direkt in dem als Vorlage benutzten Kolben *B* hineingeführt ist. Der letztere stand mit der als Windkessel

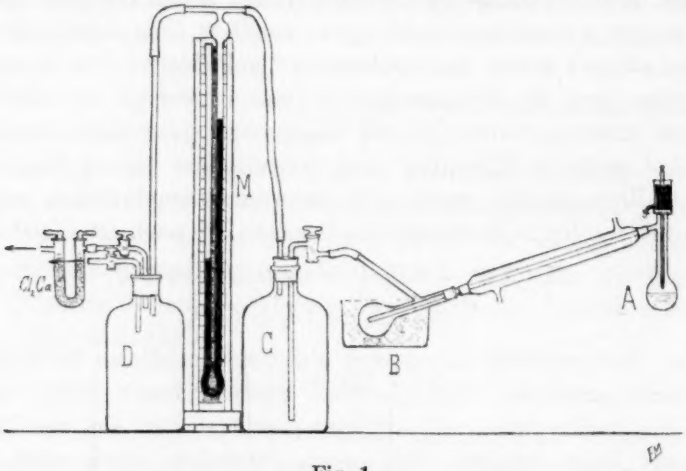


Fig. 1.

dienenden Flasche *C* in Verbindung, und diese war ihrerseits mit dem Manometer *M* und mit einem zweiten Windkessel *D* verbunden. Ein Glashahn erlaubte, den Destillationsapparat von der Druckreguliervorrichtung zu isolieren. Der Windkessel *D* trug noch zwei Hähne, wovon der eine mit der Wasserstrahlpumpe verbunden war, und der andere, mit einem Chlorcalciumrohr versehene, dazu diente, kleine Mengen trockener Luft in den Apparat hineinzulassen. Der Siedekolben trug am Halse ein Thermometer, in einem Kork befestigt und mit Quecksilberverschluss versehen. Die Vorlage war in ein kaltes Bad versenkt, und sämtliche Verbindungen wurden mit starkwandigem, von aussen mit Wachskolophonium überzogenem Gummischlauch hergestellt. Die ganze Apparatur wurde nun auf etwa 200 mm Druck evakuiert, geschlossen und zwecks Prüfung auf Dichtigkeit während 24 Stunden

[1]) Siehe z. B. S. Young, Fractional distillation S. 18 (1903).

stehen gelassen. Die Quecksilberhöhen im Manometer wurden mittels eines mit mikrometrischer Einstellung versehenen Fernrohrs auf einer Spiegelglasskala abgelesen.

Dann wurde trockene Luft in den Apparat eingelassen, das Thermometer weggenommen und frisch destilliertes Chromylchlorid in den Siedekolben eingefüllt. Als Siedeerleichterer wurden einige Granaten zugefügt, das Thermometer wieder eingesetzt, mit dem Verschluss versehen, und das Ganze bis 20 cm Druck noch einmal evakuiert. Sobald dies erreicht war, wurde der Siedekolben mit einer kleinen freien Flamme erhitzt und die Flüssigkeit ins Sieden gebracht. Die Destillation ging ganz regelmässig vor sich, und die Kondensation war in der Vorlage so gut, dass keine Diffusion der Dämpfe in die Flasche *C* stattfand.

Die Quecksilberhöhen im Manometer wurden mindestens fünf- bis sechsmal bei jeder Temperatur abgelesen, so dass die Destillation bei konstantem Druck mindestens 15—20 Minuten dauerte. Das Fernrohr erlaubte, 0·05 mm noch genau abzulesen, und die verschiedenen Ablesungen waren bis auf 0·1 mm übereinstimmend. Bei jeder Ablesung im Manometer wurde der äussere Druck an einem Barometer von Tonnelot abgelesen und die Zimmertemperatur festgestellt. In den folgenden Tabellen sind die Resultate angegeben, die Drucke in Millimetern Quecksilber von 0° und die Temperatur korrigiert. Das gebrauchte Normalthermometer war in ganze Grade geteilt, mit einer Ablesevorrichtung war jedoch 0·1° noch sicher abzulesen.

Tabelle 1 (1. Reihe).

(Hier bedeuten: H Atmosphärendruck, t_1 Zimmertemperatur, P Druck im Apparat, t_2 Siedetemperatur.)

H	t_1	P	t_2	$\frac{dt_2}{dP}$
702·2	17·0	236·0	79·9	
702·2	17·0	338·0	90·5	0·103
702·2	17·0	408·2	96·2	0·091
702·2	17·0	478·4	101·2	0·071
702·2	17·0	626·8	110·2	0·061
702·2	17·0	700·0	113·9	0·051

Tabelle 2 (2. Reihe).

696·4	15·5	232·3	79·4	
696·1	15·5	300·4	86·9	0·111
696·0	15·5	364·8	92·8	0·091
696·0	15·5	432·2	97·8	0·074
696·0	15·5	525·0	104·5	0·072
696·0	15·5	696·0	113·8	0·052
696·0	15·5	763·1	117·0	0·049
696·0	15·5	795·7	118·7	0·052

Tabelle 3 (3. Reihe).

H	t_1	P	t_2	$\frac{dt_2}{dP}$
690·0	15·5	424·0	97·4	0·067
690·0	15·5	544·7	105·6	0·053
690·0	15·5	645·8	111·0	0·055
690·0	15·5	696·0	113·8	0·045
690·0	15·5	750·8	116·3	0·042
690·0	15·5	792·6	118·1	0·049
690·0	15·5	839·1	120·4	

Nach obigen Daten wurde die Dampfdruckkurve Fig. 2 gezeichnet und folgende Temperaturgleichung ausgerechnet:

$$t = 53{\cdot}63 + 0{\cdot}1271\,p - 0{\cdot}000058\,p^2,$$

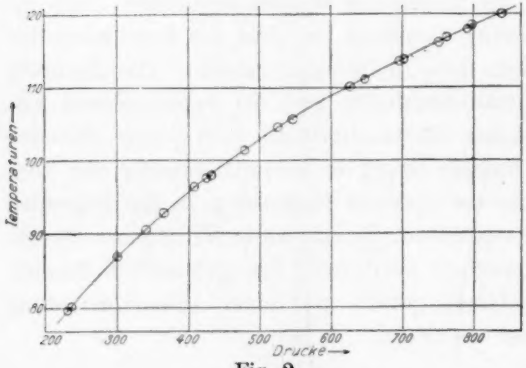


Fig. 2.

wobei t die Siedetemperatur bei dem Druck p ist. In Tabelle 4 sind die nach obiger Gleichung berechneten Temperaturen mit den gefundenen zusammengestellt. In der letzten Spalte sind die Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Temperaturen in Prozenten angegeben, und wie man sieht, sind diese mit wenigen Ausnahmen kleiner als 0·5.

Tabelle 4.

P	t gef.	t ber.	Δ %
232·3	79·4	80·0	+ 0·7
236·0	79·9	80·4	+ 0·6
300·4	86·9	86·6	— 0·34
338·0	90·5	90·0	— 0·55
364·8	92·8	92·3	— 0·54
408·0	96·2	95·9	— 0·3
424·0	97·4	97·1	— 0·3
432·0	97·8	97·7	— 0·1
478·4	101·4	101·2	— 0·19
525·0	104·5	104·4	— 0·09
544·7	105·6	105·4	— 0·19
626·8	110·2	110·5	+ 0·27
645·8	111·0	111·5	+ 0·44

Tabelle 4 (Fortsetzung).

P	t gef.	t ber.	Δ %
696·0	113·8	114·0	+ 0·17
700·0	113·9	114·2	+ 0·26
750·8	116·3	116·4	+ 0·07
763·1	117·0	116·8	— 0·17
792·6	118·1	118·0	— 0·08
795·7	118·7	118·1	— 0·5
839·1	120·4	119·5	— 0·7

Danach wird die Siedetemperatur des Chromylchlorids bei dem Druck 760 mm:

$$116{\cdot}7^{0}.$$

Für das Druckintervall $p = 680$ bis 800 mm lässt sich auch die Korrektionsformel von Young anwenden:

$$\theta = 0{\cdot}000012\,(760 - p)(273 + t),$$

danach berechnet sich die Siedetemperatur:

$$t_c = t + \theta = 116{\cdot}63^{0},$$

die mit der gefundenen gut übereinstimmt.

Die in der Literatur vorhandenen Zahlen zeigen grosse Unterschiede, z. B.

Walter [Ann. Chim. Phys. **66**, 387 (1837)]	$t = 118^{0}$
Thorpe [Journ. Chem. Soc. **37**, 327 (1880)]	$t = 115{\cdot}9$
Moissan [Compt. rend. **98**, 1582 (1884)]	$t = 108$
Carstanjen [Journ. f. prakt. Chemie **2**, 56]	$t = 117{\cdot}2$ (753 mm)
Ostwald [Grundlag. d. anorg. Chemie S. 628 (1904)]	$t = 118$

Schmelzpunkt.

Das Chromylchlorid wird in einem Gemisch von Alkohol und festem CO_2 (— 78·3°) nicht fest und bleibt unverändert. Bei etwa — 30° wird die Dampfspannung so klein, dass die roten schweren Dämpfe des Produkts verschwinden. Um dieses erstarren zu lassen, wurde die Flüssigkeit folgendermassen behandelt: Zuerst wurde Alkohol in einem Weinholdschen Gefäss mit flüssiger Luft bis etwa — 94°, bzw. — 96° abgekühlt. Das Chromylchlorid wurde in eine Röhre gebracht, die mit Rührer und Thermometer versehen war. Als die Vorversuche zeigten, dass das Produkt bei — 95° noch flüssig war, wurde die Röhre in flüssiger Luft getaucht und das Chromylchlorid rasch zum Erstarren gebracht; es bildete eine hellrote, aus feinen seidenartigen Nadeln bestehende Masse. Die Röhre wurde dann mit einem Luftmantel versehen und einige Zeit in die Luft gehalten, so dass die äussern

Schichten des CrO_2Cl_2 schmolzen; kurz darauf war es schon möglich, den Rührer zu bewegen. Dann wurde die Röhre in das kalte Alkoholbad getaucht, der Rührer regelmässig betrieben und die Temperatur beobachtet. Nach einiger Zeit hatte sich das Temperaturgleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase eingestellt, und das Thermometer blieb während 4—5 Minuten konstant. Es wurden Bestimmungen mit frisch fraktioniertem und mit älterem Produkt ausgeführt und als Mittelwerte folgende Schmelzpunkte beobachtet:

$-96{\cdot}5^\circ$
$-97{\cdot}0$
$-96{\cdot}0$

Es ist somit die Temperatur $-96{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5^\circ$ als Schmelzpunkt anzunehmen. Das gebrauchte Toluolthermometer (von Siebert und Kühn in Kassel) war nur in ganze Grade geteilt, und die Korrektur für den nicht eingetauchten Teil des Thermometers war uns nicht genau bekannt, so dass die Genauigkeit nicht grösser sein konnte. Im Thermometer wurden die Fixpunkte 0° (Eis) $-38{\cdot}8^\circ$ (festes Quecksilber) und $-78{\cdot}3^\circ$ (CO_2 + Alkohol) geprüft und richtig gefunden.

Dichte.

Es wurde die Dichte des Chromylchlorids bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die dazu verwendete Pyknometerflasche hatte einen langen schmalen Hals, dessen Mündung etwas breiter und mit eingeschliffenem Stöpsel versehen war. Das Volumen des Pyknometers, mit Wasser bei verschiedener Temperatur bestimmt, war 25·1899 ccm bei 18°. Die gewählten Versuchstemperaturen waren -47, 0 und 25°, und die mit zwei verschiedenen Proben des Produkts ausgeführten Versuchsreihen ergaben folgende Mittelwerte:

$d\,\frac{-47^\circ}{4}$	$d\,\frac{0^\circ}{4}$	$d\,\frac{25^\circ}{4}$
2·0528	1·9591	1·9124
2·0515	1·9582	1·9113

Die ältern Zahlen ergeben ganz abweichende Werte des spezifischen Gewichts:

Thomsen [Pogg. Ann. **31**, 607 (1834)]	d^{10°	1·913
Walter (loc. cit.)	d^{21°	1·71
Thorpe (loc cit.)	d^{0°	1·961
	d^{116°	1·7578

Dampfdichte.

Es wurde nach der Methode von V. Meyer gearbeitet, der verwendete Apparat hatte die gebräuchliche Form[1]) mit oberem Ansatzrohr zum Fallenlassen der Kügelchen und war mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen. Die Gasbürette zur Messung des verdrängten Gasvolumens enthielt reines, trockenes Quecksilber als Sperrflüssigkeit. Die Kügelchen mit dem Produkt wurden nach der Füllung zugeschmolzen und nach einigen Vorversuchen im Volumen so gewählt, dass beim Platzen der Kugel und plötzlicher Verdampfung des Inhalts keine Diffusion des Dampfs in die kalten Teile des Apparats stattfand. Der Dampfmantel wurde mit Anilin gespeist (Siedepunkt in Madrid = 181°). Vor jedem Versuch wurden sämtliche Teile des Apparats sorgfältig getrocknet und die Dampfdichten nach dem korrigierten Luftvolumen mit der bekannten Formel berechnet. Wir geben die erhaltenen Zahlen D neben den damit berechneten Molargewichten M an.

Tabelle 5.

	D	M
	5·16	149·3
	5·55	160·4
	5·25	152·0
	5·15	149·0
	5·55	160·7
	5·35	155·0
	5·14	149·0
Mittel	5·31	154·0

Die aus dem Molargewicht $M = 155$ berechnete Dampfdichte wäre = 5·35. Die Übereinstimmung mit unserem Mittelwert ist also gut, und die partiellen Abweichungen erreichen in keinem Fall die erlaubte Fehlergrenze; das CrO_2Cl_2 verhält sich somit bei 181° ganz normal. Die vorhandenen Abweichungen dürften zum grossen Teil den Schwierigkeiten beim Zuschmelzen der Kügelchen zugeschrieben werden, denn das Produkt wird in der Hitze unter Bildung von Chromoxyd zersetzt, und die geringen, aber veränderlichen zersetzten Mengen haben verschiedenen Einfluss auf das Resultat. Frühere Angaben über Dampfdichte stammen von Walter $D = 5·9$, von Dumas $D = 5·69$ (bei 149°) und 5·37 (bei 127°) und von Carstanjen $D = 5·39$ (bei 200°) her.

Lösungswärme.

Die Lösungswärme wurde nach der Methode von Berthelot bestimmt. Das verwendete Kalorimeter war ein Berthelotsches Modell

[1]) Siehe z. B. Ostwald-Luther, Phys.-chem. Mess. 3. Aufl.

mit innerem Gefäss und Rührer aus Platin, das erste Isoliergefäss aus versilbertem Messing. Die gebrauchten Thermometer (von Bodin) waren in $^1/_{20}$ Grad geteilt, genau justiert und trugen die Angaben der Korrekturen und des Wasserwerts. Das CrO_2Cl_2 wurde in etwa 5 ccm fassende Glaskugeln eingefüllt und diese sorgfältig zugeschmolzen. Es wurde besonders darauf geachtet, dass beim Zuschmelzen keine Substanz in der Spitze der Kugel vorhanden war, da sonst eine Zersetzung eintreten kann. Der Gang der Versuche war sonst, wie er in Ostwald-Luther, Phys.-Chem. Mess., beschrieben wird. Das Gewicht des Kugelglases wurde immer vor und nach dem Versuch bestimmt. In einigen Versuchen blieb in der engen zugeschmolzenen Spitze der Kugel eine minimale Menge Substanz, die vom Wasser nicht gelöst wurde, und es ergab sich somit ein Fehler (wie z. B. in den Versuchen II und V). In der folgenden Tabelle bedeuten: g das Gewicht des verwendeten Chromylchlorids, n die Anzahl Liter Wasser, zu welchen ein Mol Substanz gelöst war, λ die Lösungswärme in grossen Kalorien und Δ die Temperaturerniedrigungen der wässerigen Lösungen. Die verwendete Wassermenge betrug stets 400 ccm.

Tabelle 6.

g	g %	n	λ	Δ
5·8094 g	1·452 g	10·7	17·81 Kal.	0·894°
4·3000	1·075	16·5	17·46	0·657
5·7265	1·438	10·5	18·10	0·906
5·8059	1·451	10·7	18·20	0·923
12·1850	3·046	5·09	17·75	1·916
			Mittel 17·86 Kal.	

Berthelot[1]) fand $\lambda = 16{\cdot}7^0$ Kal. Er macht aber keine Angaben über die Reinigung des Produkts, und darum geben wir unserer Zahl den Vorzug.

Molargrösse des gelösten CrO_2Cl_2 kryoskopische Anomalien.

Die ebullioskopische Methode konnte nicht angewendet werden, da das CrO_2Cl_2 bei der Zimmertemperatur schon eine grosse Dampfspannung besitzt, und ausserdem die Reaktionsfähigkeit des Produkts mit der Temperatur sehr stark zunimmt. Die Bestimmungen wurden nach der Gefriermethode ausgeführt, und die Anzahl der sich als geeignet ergebenden Lösungsmittel war sehr beschränkt, da selbst die sogenannten neutralen Lösungsmittel (Benzol z. B.) schon bei Zimmertemperatur mit dem CrO_2Cl_2 reagieren. Es wurden nur verwendet Phosphoroxychlorid

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen 439.

(neulich von Oddo und Mannessier[1]) und von Walden[2]) sehr eingehend studiert) als anorganisches Lösungsmittel und Essigsäure, Nitrobenzol, Äthylendibromid und Tetrachlorkohlenstoff als organische. Alle diese Substanzen mit Ausnahme des CCl_4 besitzen noch den Vorteil, dass ihr Schmelzpunkt ziemlich nahe der Zimmertemperatur liegt.

In den meisten Versuchen wurde ein Kryoskop nach dem Modell von Beckmann für kryoskopische Substanzen verwendet. Das Thermometer war in einen eingeschliffenen Ansatz eingesetzt und mit Asbest und Wachskolophonium befestigt. Das seitliche Rohr zum Einbringen des CrO_2Cl_2 war auch mit eingeschliffenem Stöpsel versehen, und die Rührung wurde elektromagnetisch bewirkt. Es wurde eine Achtvoltstromquelle verwendet und ein kleiner Kondensator zur Vermeidung der Funken dem Metronomunterbrecher parallel geschaltet. Das Chromylchlorid wurde mit einer Pipette eingeführt, deren Gestalt Fig. 3 zeigt, und die ohne weiteres verständlich ist. Die seitliche Lage der Kapillaren machte irgend eine Verstopfung unmöglich. Durch Öffnen des Hahns und Hineinblasen von trockener Luft mittels eines $CaCl_2$-Rohrs liess man das Produkt unter Vermeidung von Zimmerluft tropfenweise in das Gefriergefäss hineinfliessen. Der Durchmesser der Kapillaren war so gewählt, dass die Tropfen sehr gleichmässig waren, und nachdem der Hahn zugedreht wurde, fand keine Diffusion der Dämpfe statt, so dass die Berührung mit feuchter Luft praktisch vermieden wurde. Die Pipette konnte ohne weiteres im Wagenkasten lange Zeit stehen bleiben.

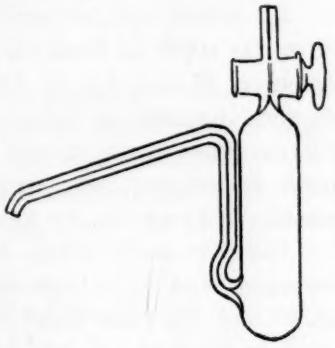


Fig. 3.

Sämtliche Produkte wurden von Kahlbaum bezogen und einer besondern Reinigung unterworfen. Das Phosphoroxychlorid wurde nach den Angaben von Walden gereinigt, zuerst wurde es zweimal über P_2O_5 fraktioniert und die richtig siedende Fraktion dann mehrmals im Kryoskop umkristallisiert. Nach der dritten Kristallisierung zeigte das Produkt den Schmelzpunkt 0·488°. Für ein solches fanden Oddo und Mannessier (loc. cit.) die Gefrierkonstante $E = 7{\cdot}2$, die auch hier angenommen wurde. Nach den genannten Autoren besitzt das Phosphor-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 259 (1912).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 310 (1912).

oxychlorid die Eigenschaft, die Halogenverbindungen ohne merkliche Dissociation aufzulösen.

In folgenden Tabellen bedeuten: L das Gewicht des Lösungsmittels, g das des gelösten CrO_2Cl_2, Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung und M das aus diesen Zahlen berechnete Molekulargewicht.

Tabelle 7.

Lösungsmittel $POCl_3$, Bad bei $-2°$, Lösungen dunkelrot gefärbt, geringe Unterkühlung.

L	g	g %	Δ	M
19·775	0·261 g	1·320	0·592°	160
19·775	0·495	2·503	1·132	153
19·775	0·766	3·873	1·701	164
19·775	0·856	4·328	1·910	160·9

Im dritten Versuch wurde aus Versehen das Bad etwas warm, wodurch das etwas zu hoch ausfallende Molargewicht zu erklären ist. Der Mittelwert $M = 159·3$ ist 2·6% grösser als der theoretische 155, was als gutes Resultat zu betrachten ist, weil sowohl das Chromylchlorid wie das Phosphoroxychlorid sehr schwer zu handhaben sind, beide durch Feuchtigkeit sehr leicht zersetzt werden und ausserordentlich reizende Wirkung auf die Schleimhäute besitzen.

Das Nitrobenzol wurde durch längeres Stehen über Chlorcalcium getrocknet und dann fraktioniert. Die Hauptfraktion ging bei 202 bis 202·2° und 713·5 mm über, opaleszierte nicht in der Kälte und zeigte den Schmelzpunkt 5·6. Angenommene Konstante $E = 7·0$.

Tabelle 8.

Lösungsmittel $C_6H_5NO_2$. Lösungen tiefrot gefärbt. Grosse Unterkühlung.

L	g	g %	Δ	M	$M-M'$
13·62 g	0·262 g	1·924 g	0·704°	191	36
13·62	0·599	4·398	1·645	187	32
13·62	0·837	6·410	2·458	182·6	27·6

Tabelle 9.

Lösungsmittel $C_6H_5NO_2$

L	g	g %	Δ	M	$M-M'$
16·53 g	0·5390 g	3·261 g	1·336°	173	18
16·53	0·6935	4·195	1·643	178·7	23·7
16·53	0·8125	4·916	1·894	181·7	26·7

Die auffallend abnormen Werte von M veranlassten uns, die Versuche in weiterem Konzentrationsgebiet zu verfolgen.

Tabelle 10.

Lösungsmittel $C_6H_5NO_2$.

L	g	g %	Δ	M	$M - M'$
18·92 g	0·1240 g	0·656 g	0·190°	241	86
18·92	0·3560	1·881	0·685	192	37
18·92	0·5860	3·096	1·158	187·1	32·1
18·92	0·9230	4·903	1·956	175·5	20·5
18·92	1·2680	6·699	2·620	179	24

Tabelle 11.

Lösungsmittel $C_6H_5NO_2$.

L	g	g %	Δ	M	$M - M'$
20·23 g	0·129 g	0·593 g	0·181°	229	74
20·23	0·268	1·325	0·456	203·3	48
20·23	0·559	2·763	1·040	186	31
20·23	0·849	4·197	1·671	176	21
20·23	1·127	5·567	2·241	174	19

Das Äthylendibromid wurde mit Chlorcalcium getrocknet und dann fraktioniert. Der verwendete Anteil zeigte den Schmelzpunkt 9·89 bis 9·65°. Die Lösungen des CrO_2Cl_2 waren dunkelrot gefärbt und zersetzten sich nach einiger Zeit unter Bildung eines dunkelbraunen Niederschlags. Die M-Werte wurden unter Annahme von $E = 11{\cdot}8$ berechnet.

Tabelle 12.

Lösungsmittel $Br_2C_2H_4$. Kleine Unterkühlung.

L	g	g %	Δ	M	$M - M$
39·97 g	0·148 g	0·370 g	0·123°	399	244
39·97	0·295	0·737	0·333	261	106
39·97	0·467	1·168	0·625	220·5	65·5
39·97	0·794	1·986	1·220	192	37
39·97	1·072	2·682	1·710	185	30
39·97	1·216	3·042	1·913	187	32
39·97	1·360	3·402	2·150	186·7	31·1

Tabelle 13.

Lösungsmittel $Br_2C_2H_4$.

L	g	g %	Δ	M	$M - M'$
37·44 g	0·154 g	0·438 g	0·175°	295·3	140
37·44	0·375	1·001	0·545	216·8	61·8
37·44	0·648	1·731	1·059	192·9	37·9
37·44	1·119	2·987	1·959	180	25
37·44	1·473	3·934	2·605	178	23

Die Essigsäure wurde durch wiederholte fraktionierte Kristallisation gereinigt. Die verwendete Fraktion zeigte den Schmelzpunkt 16·65 bis

16·51°. Die Lösungen des CrO_2Cl_2 waren zuerst rubinrot und wurden im Laufe der Zeit, besonders schnell bei Sonnenlicht, dunkelbraun bis schwarz. Sobald eine Lösung etwas bräunlich erschien, wurde der Versuch unterbrochen und mit einer neuen Menge des Lösungsmittels wieder angefangen. Angenommen wurde die Konstante $E = 3{\cdot}9$.

Tabelle 14.

Lösungsmittel $C_2H_4O_2$.

L	g	$g\,\%$	Δ	M	$M - M'$
26·01 g	0·317 g	1·219 g	0·270°	175	20
26·01	0·617	3·372	0·510	181	26
26·01	0·918	3·529	0·529	177·6	22·6

Tabelle 15.

L	g	$g\,\%$	Δ	M	$M - M'$
27·22 g	0·290 g	1·065 g	0·237°	175	20
27·22	0·591	2·171	0·475	179	24
27·22	0·898	3·299	0·697	184	29
27·22	1·202	4·416	0·907	189	34

Der verwendete Tetrachlorkohlenstoff wurde zuerst einige Male mit P_2O_5 geschüttelt und sodann fraktioniert. Die Hauptfraktion ging bei 74·4 bis 74·5° und 709 mm über und zeigte den Schmelzpunkt — 22·6°. Für die Rechnungen wurde die von Beckmann und Waentig[1]) gefundene Konstante $E = 2{\cdot}98$ angenommen. Das Produkt wurde in der Kälte leicht opaleszierend. Als Bad wurde ein Dewarsches Gefäss gebraucht, gefüllt mit Alkohol, der mit festem CO_2 gekühlt wurde. Die Lösungen des Chromylchlorids hatten eine schöne rote Farbe und hielten sich besonders bei Luftabschluss sehr lange unzersetzt. Es war auch kein Chlorgeruch bemerkbar.

Tabelle 16.

Lösungsmittel CCl_4, Bad bei — 26°.

L	g	$g\,\%$	Δ	M	$M - M'$
29·09 g	0·0587 g	0·2028 g	0·220°	273·3	118
29·09	0·1189	0·4088	0·515	236·6	81
29·09	0·2094	0·7199	0·940	228·2	73
29·09	0·3017	1·0375	1·390	222·4	67

Wie aus obigen Tabellen zu ersehen ist, ist das Verhalten des Chromylchlorids in den verschiedenen Lösungsmitteln in drei Gruppen einzuteilen. Die Lösungen in Phosphoroxychlorid verhalten sich normal, die Abweichungen der gefundenen Molargewichte liegen in der Grenze der Versuchsfehler. Somit wäre die von Oddo und Mannessier ge-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 17 (1910); vgl. auch Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 513 (1910).

machte Annahme, dass Phosphoroxychlorid die Halogenverbindungen ohne Dissociation auflöse, im Falle des CrO_2Cl_2 bestätigt.

Aus den Essigsäurelösungen ergeben sich zu grosse Molargewichte, die mit der Konzentration langsamer zunehmen. In einer Arbeit von R. J. Meyer und H. Best[1]) sind einzelne Bestimmungen des Molargewichts mitgeteilt. Die aus zwei Versuchen erhaltenen M-Werte waren 218 und 208. Der Einfluss der Konzentration wurde nicht untersucht, und es ist im Original auch nicht angegeben, ob die Essigsäure möglichst trocken war. Die obigen M-Werte sind bedeutend höher wie die unserigen, was auf den Feuchtigkeitsgehalt der Essigsäure zurückzuführen ist. Bekanntlich geben hygroskopische Lösungsmittel, wenn sie feucht sind, zu kleine Depressionen, also zu grosse Molargewichte[2]).

Essigsäure und Chromylchlorid reagieren bei hohen Temperaturen aufeinander, und auch bei Zimmertemperatur tritt zweifellos eine chemische Wirkung auf, denn die Lösungen werden mit der Zeit immer dunkler. Jedenfalls geht die Reaktion sehr langsam vor sich, und eben das erlaubte uns, die Versuche mit unzersetzten Lösungen auszuführen. Die Reaktionsprodukte sind Chlorchromessigsäureverbindungen hoher Komplexität[3]). Nach Meyer und Best bleibt zweifelhaft, ob man aus den abnormen M-Werten „auf eine beginnende Polymerisation des CrO_2Cl_2 schliessen darf", obwohl sie die Bildung von Trichromylchlorid im alten Chromylchlorid für möglich halten. Uns scheint es dagegen, dass die abnormen M-Werte auf Association zurückzuführen sind, und zwar darum, weil die Abneigung mit zunehmender Konzentration anfangs wächst und dann ausser der Bildung der Etardschen Komplexe die des Trichromylchlorids:

$$3\,CrO_2Cl_2 \rightarrow (CrO_2)_3Cl_2 + 2\,Cl_2$$

erfolgen kann. In der Tat ist die Farbe des Trichromylchlorids dunkler als die des Chromylchlorids, was dem Vorgang in Essigsäurelösung entspricht, und es ist auch in dieser der Chlorgeruch deutlich zu merken. Diese Trichromylchloridbildung bei Zimmertemperatur wird auch von Meyer und Best zur Erklärung der von ihnen gefundenen Bildung von Chromylchlorid-Pyridinverbindungen herangezogen.

In Nitrobenzol, Äthylenbromid und Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zeigt

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 192 (1900).

[2]) Siehe besonders Beckmann und Lockemann, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 385 (1907); Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 310 (1912). Der eine von uns hat solche Einflüsse im Äthylenbromid untersucht, worüber bald berichtet wird.

[3]) Etard, Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 221 (1881); Weinland, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3236 (1908).

das Chromylchlorid ganz analoges Verhalten. In den höhern Verdünnungen sind die erhaltenen M-Werte sogar 2·5 mal grösser als der theoretische Wert. Sie nehmen aber in allen Fällen mit steigender Konzentration ab und scheinen einem konstanten Endwert zuzustreben, der ganz ähnlich dem in Essigsäure gefundenen Mittelwert ist. In den Lösungen in Nitrobenzol und in Äthylendibromid, wo das Zahlenmaterial umfangreicher ist, zeigt sich diese merkwürdige Abnormität deutlich, und wenn die Differenzen $M - M'$ zwischen dem gefundenen und dem theoretischen Molargewicht als Ordinate und die Konzentrationen in Prozenten als Abszisse aufgetragen werden, so erhält man Fig. 4. Die Kurven liegen ganz nahe beieinander oder decken sich, fallen im Anfang rasch herunter und laufen dann asymptotisch zur Abszissenachse. Die Kurve der Essigsäurelösungen schneidet die andern Kurven in horizontaler Richtung.

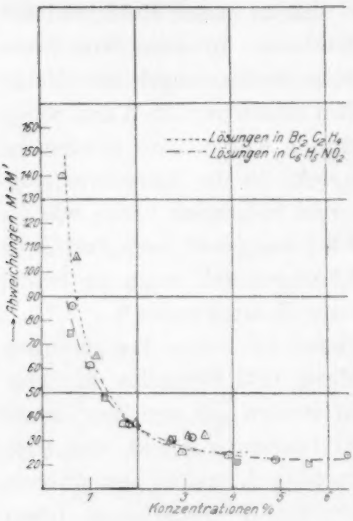


Fig. 4.

Die Wirkung von verschiedenen Lösungsmitteln auf den gelösten Körper ist, seitdem Raoult die Anomalien von Essigsäure in Benzol gefunden hatte, vielfach untersucht worden[1]). Die gefundenen Abweichungen waren in den meisten Fällen linear, also mit der Konzentration proportional, und andere sekundäre Phänomene wie Kernsubstitution usw. wurden zur Erklärung herangezogen. Es sind auch Körper bekannt, die abnehmendes Molekulargewicht bei steigender Konzentration zeigen[2]). Die Abweichungen sind aber auch linear, so dass eine gewisse Proportionalität bestehen muss, obwohl der Vorgang komplizierter wird. Es gibt auch solche Körper, die nicht lineare Abweichungen zeigen, z. B. die Oxime in Benzol[3]), Chloralanhydrid in Essigsäure[4]). Der Verlauf der Kurven ist aber von der unsern ganz verschieden, so dass die an den betreffenden Stellen angegebenen Erklärungen nicht anwendbar sind.

---

[1]) Siehe u. a. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 715 (1888); Eykman, ebenda **4**, 497 (1889); Auwers, ebenda **18**, 195 (1895); **21**, 339 (1896); **23**, 445 (1897); **30**, 300 (1899); Beckmann und Lockemann, ebenda **60**, 385 (1907).

[2]) Eykman, loc. cit.

[3]) Beckmann, loc. cit. 720.

[4]) Beckmann, loc. cit. 725.

Das Verhalten des Chromylchlorids steht aber nicht vereinzelt da, da schon Beckmann und Lockemann[1]) fast identische Anomalien in Lösungen von Salzsäure in Nitrobenzol und auch in Benzol fanden. Diese Forscher nehmen für *HCl* einen hohen Associationsgrad an, was seitens anderer Autoren für verschiedene Lösungsmittel bestätigt worden ist (in Ameisensäure). Die geringe Leitfähigkeit des *HCl* in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Nitrobenzol, Äther, Xylol) spricht auch dafür. Beckmann und Lockemann glauben, dass die Erklärung der abnehmenden Molargewichte in einer chemischen Wirkung zu suchen ist, da ja die *HCl*-Lösungen dunkel wurden. Wir wollen nun noch bemerken, dass die Leitfähigkeitsmessungen die Association auch im Chromylchlorid bestätigt haben. Das Produkt selbst leitet ganz wenig, der Widerstand war aber zu gross, um absolut gemessen zu werden. In den Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und in Äthylendibromid war die Leitfähigkeit unmessbar klein, die Lösungen in Essigsäure und in Nitrobenzol leiteten auch schlecht, zersetzten sich aber sehr bald.

Was nun die Erklärung von Beckmann und Lockemann anbetrifft, so scheint sie uns nicht zutreffend, und zwar aus dem Grunde, dass die chemische Wirkung des Chromylchlorids auf so verschieden konstituierte Körper wie Nitrobenzol und Äthylendibromid, bzw. Tetrachlorkohlenstoff identisch sein sollte, was kaum anzunehmen ist, und weil ausserdem das Endprodukt in diesen Lösungen dem der Essigsäurelösungen ähnlich sein sollte, da in beiden Fällen beinahe dieselbe Molargrösse herauskommt, was noch unwahrscheinlicher ist.

Die Erklärung liegt nicht in dieser Richtung, und obwohl die chemische Wirkung wie der Einfluss der Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen werden können, dürfen diese doch nicht allein herangezogen werden. Die abnormen abnehmenden *M*-Werte sind vielleicht durch Bildung fester Lösungen in grossen Verdünnungen zu erklären, wenn wir eine beschränkte Mischbarkeit der Mischkristalle annehmen[2]). Diese hätte zur Folge, dass bei zunehmender CrO_2Cl_2-Konzentration die *M*-Werte normaler werden. Es kann auch Adsorption des gelösten Stoffs an dem festen Lösungsmittel eintreten, was nach dem Adsorptionsgesetz denselben Effekt verursachen kann. Es war wegen der Zersetzbarkeit des CrO_2Cl_2 in Berührung mit Luft leider nicht möglich, die Analyse des Bodenkörpers durchzuführen, um zu entscheiden, ob feste

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 385 (1907).

[2]) Herr Prof. Dr. K. Drucker hat uns auf diese Möglichkeit hingewiesen. Er hat auch in liebenswürdiger Weise die sprachliche Revision des Manuskripts durchgeführt, wofür wir ihm an dieser Stelle unsern Dank aussprechen.

Lösung vorhanden war. Gleichzeitig ist noch Association sicher vorhanden, so dass, da die vermutete beschränkte Mischbarkeit bald durch die Association überkompensiert werden kann, das Molargewicht einem konstanten Werte zustrebt. Die beobachteten maximalen Abweichungen der M-Werte in den verschiedenen Lösungsmitteln lassen sich nach deren Molargewichtsgrösse in folgender Reihe ordnen:

	$Br_2C_2H_4$ (187)	CCl_4 (150)	$C_6H_5NO_2$ (123)	$C_2H_4O_2$ (60)
$M-M'$	244—140	118	86—74	30—20

Zusammenfassung.

Es wurden genaue Angaben zur Darstellung von ganz reinem Chromylchlorid gemacht.

Es sind die Siedepunkte zwischen 23 und 80 cm Druck, der Schmelzpunkt, das spezifische Gewicht, die Dampfdichte und die Lösungswärme des Produkts bestimmt worden.

Das kryoskopische Verhalten des CrO_2Cl_2 in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln wurde untersucht und zeigte dabei merkwürdige Anomalien.

Madrid, Phys.-chem. Abteilung des Laboratorio de Investigaciones físicas.
März 1912.

Äthylendibromid als kryoskopisches Lösungsmittel.

Von

E. Moles.

(Eingegangen am 5. 6. 12.)

Der Einfluss des Feuchtigkeitsgrads eines Lösungsmittels auf den Wert der van 't Hoff-Raoultschen Konstante ist in neuerer Zeit von einigen Forschern untersucht worden. Nachdem C. C. Hansen[1]) beobachtet hatte, dass der Schmelzpunkt des Nitrobenzols mit der Zeit sich änderte, und die Abnahme des Werts durch Aufnahme von Feuchtigkeit erklärte, so dass nach Behandlung des Nitrobenzols mit Trockenmitteln und fraktionierter Destillation der Schmelzpunkt um 0·4° erhöht wurde, haben dann Beckmann und Lockemann[2]) den Einfluss der Feuchtigkeit auf den Wert der kryoskopischen Konstante jenes Lösungsmittels bestätigt. Bei Verwendung von ganz trockenem Nitrobenzol ergab sich ein maximaler Wert der Konstante von $E = 8{\cdot}4$, so dass der allgemein angenommene Wert $E = 7{\cdot}0$ sich nur auf das feuchte Produkt bezieht. Die früher beobachtete merkwürdige Abnahme der Konstanten des Nitrobenzols innerhalb derselben Konzentrationsreihe wäre somit auch durch eine Feuchtigkeitsvermehrung in dem Lösungsmittel zu erklären. Die von verschiedenen Forschern gefundenen abweichenden Werte der ebullioskopischen Konstanten der Essigsäure lassen sich auch, wie neulich Beckmann[3]) gefunden hat, durch den Feuchtigkeitsgehalt der Säure erklären, und auch in dem Fall des Phosphoroxychlorids, für welches Oddo und Mannessier[4]) und Walden[5]) verschiedene E-Werte auf kryoskopischem Wege fanden, sind nach Walden die Abweichungen dem Feuchtigkeitsgrad des Lösungsmittels zuzuschreiben.

In einer in Gemeinschaft mit Dr. L. Gómez ausgeführten Arbeit habe ich ein ganz ähnliches Verhalten der Lösungen von Chromylchlorid

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 593 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 385 (1907).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 291 (1912).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 256 (1912).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 310 (1912).

in Nitrobenzol und Äthylendibromid beobachten können. Da nun der Einfluss der Feuchtigkeit des Nitrobenzols als Lösungsmittel zur Erklärung gewisser beobachteten Anomalien herangezogen werden konnte, so stellte ich mir die Aufgabe, zu bestimmen, ob derselbe Einfluss in dem Äthylendibromid vorhanden wäre. In einer Arbeit von Ch. Winther[1]) wird schon betont, dass, wenn Formamid und Äthylendibromid als Lösungsmittel für Kryoskopie verwendet werden, es nötig ist, einen Strom trockener Luft durchzuleiten, da beide so hygroskopisch sind, dass ohne diese Vorsichtsmassregel die Bestimmungen beinahe illusorisch werden. In neuerer Zeit bemerkt O. Scheuer[2]), dass bei Verwendung von Nitrobenzol, *m*-Nitrotoluol und Äthylendibromid als Lösungsmittel übereinstimmende Resultate nur dann erzielt werden, wenn sämtliche Produkte ganz trocken und frisch destilliert verwendet werden.

Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Schmelzpunkt des Äthylendibromids zeigen keine grosse Übereinstimmung. In Beilsteins Handbuch der organischen Chemie I, 167 findet man die Schmelzpunkte 9·53° (Regnault) und 7·6 bis 7·8° (Schiff). Raoult, der zum ersten Mal die Konstante des Äthylendibromids bestimmte, verwendete ein Produkt, das bei 7·8° schmolz. In den Tabellen von Landolt-Börnstein (3. Aufl.) wird die Schmelztemperatur 8° (S. 301) und 9·5° (S. 817) angegeben. In Ostwald-Luther, Phys.-Chem. Mess. S. 278, wird der Schmelzpunkt 8°, in der Arbeit von Winther der Schmelzpunkt 8·5° angegeben, und das von O. Scheuer gereingte Produkt schmolz bei 9·95°.

Ich verwendete reines Äthylendibromid, von Kahlbaum bezogen, das ohne weiteres den Schmelzpunkt 9·61° zeigte. Das Produkt wurde mit Chlorcalcium getrocknet und sodann fraktioniert, wobei eine Hauptfraktion erhalten wurde, die bei 131·1° und 760 mm überging. Diese zeigte den Schmelzpunkt bei 9·845°. Es wurde dann ein Strom mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Luft durch das Produkt geleitet, das letztere in das Kryoskop gebracht und zweimal umkristallisiert, wonach der Schmelzpunkt bis auf 9·963° erhöht war. Nach etwa vierstündigem Stehen im geschlossenen Kryoskop schmolz dieses Produkt bei 9·915°; nach Durchleiten von trockener Luft während 30 Minuten war der Schmelzpunkt 9·935°. Eine zweite Probe desselben frisch destillierten Äthylendibromids wurde im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure während sechs Tagen aufbewahrt, dann rasch in das

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 563 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 512 (1910).

Kryoskop eingebracht, umkristallisiert und trockene Luft durchgeleitet; so wurde der Schmelzpunkt **9·975°** erreicht.

Aus obigen Zahlen ergibt sich ganz deutlich der Einfluss der Feuchtigkeit auf den Schmelzpunkt des Äthylendibromids. Der höchste erreichte Wert war 0·365° höher als die ursprüngliche Temperatur und ist auch höher als alle die früher angegebenen Schmelztemperaturen. Beim Trocknen mit Chlorcalcium und Durchleiten von trockener Luft lässt sich nicht ganz wasserfreies Produkt herstellen, es ist vielmehr nötig, das Äthylenbromid einige Tage über Schwefelsäure stehen zu lassen und dann es einer fraktionierten Kristallisierung zu unterwerfen.

In sämtlichen Bestimmungen wurde ein mit eingeschliffenem Stöpsel und elektrischer Rührung versehenes Kryoskop benutzt. Das Beckmannsche Thermometer (von Siebert & Kühn in Kassel) wurde mehrere Male mit einem geprüften Normalthermometer mit Zwanzigstelgradteilung verglichen.

Es wurden dann Versuche angestellt, um den Einfluss der Feuchtigkeit auf den Wert der kryoskopischen Konstante zu untersuchen. Als gelöste Substanzen kamen folgende zur Verwendung: Kampfer, Benzil, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Bromoform und Äthylbenzoat. Alle waren von Kahlbaum bezogen mit Ausnahme des Bromoforms, das von Merck stammte, und wurden sorgfältig gereinigt. Das Bromoform wurde mehrmals gereinigt und in dunkler Flasche bei Luftabschluss aufbewahrt.

In folgenden Tabellen sind die Resultate wiedergegeben; dabei bedeuten: L Gewicht des Lösungsmittels, g Gewicht der gelösten Substanz, Δ die Gefrierpunktserniedrigungen und E die aus der Formel $\frac{L \,.\, M \,.\, \Delta}{1000 \,.\, g}$ berechneten Konstanten.

L	g	g %	Δ	E
$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·61°. — Gelöst: Kampfer, $C_{10}H_{16}O$; M = 152.				
29·90 g	0·0482 g	0·1612 g	0·128°	12·0
29·90	0·1366	0·4567	0·351	11·68
29·90	0·2468	0·8252	0·600	11·05
$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·845°. — Gelöst: Kampfer.				
35·62 g	0·1313 g	0·3687 g	0·292°	12·05
35·62	0·2476	0·6953	0·543	11·88
35·62	0·3231	0·9073	0·712	11·9
$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·93°. — Gelöst: Kampfer.				
35·20 g	0·2692 g	0·7649 g	0·588°	11·68
35·20	0·4398	1·2500	0·955	11·61
35·20	0·6892	1·9580	1·485	11·53

L	g	g %	Δ	E
	$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·93°. — Gelöst: Kampfer.			
37·44 g	0·1075 g	0·3255 g	0·262°	12·23
37·44	0·2276	0·6952	0·543	11·98
37·44	0·3282	0·9939	0·767	11·73
37·44	0·4468	1·3529	1·033	11·61
37·44	0·5778	1·7498	1·329	11·54
	$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·93°. — Gelöst: Kampfer.			
36·68 g	0·0802 g	0·2186 g	0·174°	12·1
36·68	0·1853	0·5051	0·399	12·05
36·68	0·2382	0·6455	0·509	11·91
36·68	0·3732	1·0175	0·793	11·85
$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·65°. — Gelöst: Äthylbenzoat, $C_9H_{10}O_2$; $M = 150$.				
31·40 g	0·1548 g	0·4933 g	0·380°	11·56
31·40	0·3104	0·9887	0·745	11·3
31·40	0·4667	1·4860	1·114	11·24
31·40	0·6238	1·9879	1·475	11·14
$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·845°. — Gelöst: Aceton, C_3H_6O; $M = 58$.				
31·95 g	0·1090 g	0·3411 g	0·680°	11·3
31·95	0·2382	0·7455	1·448	11·27
31·95	0·3038	0·9506	1·810	11·05
31·95	0·3700	1·1580	2·192	10·98
31·95	0·4260	1·3330	2·495	10·85
$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·72. — Gelöst: Benzil $(C_6H_5CO)_2$; $M = 210$.				
34·34 g	0·1158 g	0·3372 g	0·201°	12·52
34·34	0·2237	0·6500	0·371	11·96
34·34	0·3797	1·1058	0·609	11·57
34·34	0·5333	1·5530	0·856	11·58
	$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·975°. — Gelöst: Benzyl.			
29·12 g	0·0974 g	0·3346 g	0·209°	13·12
29·12	0·1438	0·4938	0·317	13·22
29·12	0·2688	0·9230	0·577	13·12
$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·845°. — Gelöst: CCl_4; $M = 154$.				
34·35 g	0·1112 g	0·3237 g	0·252°	11·95
34·35	0·3724	1·0840	0·820	11·64
34·35	0·5537	1·6120	1·210	11·56
34·35	0·7350	2·1400	1·551	11·40

L	g	g %	Δ	E
$C_2H_4Br_2$ vom Schmelzpunkt 9·950°. — Gelöst: $CHBr_3$; $M = 253$.				
29·31 g	0·1218 g	0·4156 g	0·205°	12·48
29·31	0·2454	0·8360	0·410	12·41
29·31	0·3694	1·2603	0·612	12·29

Der von Raoult[1]) gefundene maximale Wert von E war 11·8 und wird in den Tabellen von Landolt-Börnstein und in der Arbeiten von Winther und von Scheuer angenommen, in Ostwald-Luthers Phys.-chem. Mess. wird die Konstante $E = 12{\cdot}0$ angegeben.

Wie aus den vorigen Zahlen zu ersehen ist, ergibt sich, wenn das Äthylendibromid ganz trocken verwendet wird, eine Konstante, die in allen Fällen grösser als 12·0 ist und sogar einen maximalen Wert $E = 13{\cdot}2$ erreicht. Der theoretische aus der Formel $E = \frac{0{\cdot}02\,(273 + t)^2}{w}$ abgeleitete Wert ergibt sich als:

$$E = \frac{0{\cdot}02 \,.\, 283^2}{13{\cdot}0} = 12{\cdot}3,$$

und dieser Wert stimmt mit dem Mittel aus den maximalen Zahlen für Kampfer, Benzil und Bromoform (also bei Anwendung von trockenem Lösungsmittel) gut überein:

Kampfer	12·28
	12·1
Benzil	13·12
Bromoform	12·48
Mittel	12·49

Aus dem Vergleich der Tabellen 3 und 4 scheint auch ein Einfluss der Konzentration der Lösung auf den Wert der Konstante hervorzugehen. Werden nun aus den Zahlen von Ch. Winther für die kryoskopischen Versuche mit Kampfer und Diäthyltartrat die Werte von E ausgerechnet, so erhält man Zahlen zwischen 11·57 und 11·19 in dem ersten Fall und zwischen 11·53 und 8·8 in dem zweiten, was kein Wunder ist, da ja das verwendete Produkt bei 8·5° schmolz, also ganz feucht war.

Es wurde eine Vorrichtung eingerichtet, die erlaubte, die kryoskopischen Bestimmungen in einem stetigen Luftstrom durchzuführen, wie Winther empfohlen hat. Es stellte sich in einem Blindversuche heraus, dass die Menge des mit dem Luftstrom fortgetriebenen Lösungsmittels

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **2**, 80 (1884).

ganz bedeutend war, denn in einem Strom von 30 Minuten Dauer ergab sich ein Verlust von 1·5 pro 100.

Zusammenfassung.

Äthylenbromid ist ebenso hygroskopisch wie Nitrobenzol.

Der Schmelzpunkt des trockenen $C_2H_4Br_2$ ist 9·975°.

Die kryoskopische Konstante ist im Mittelwert zu $E = 12{\cdot}5$ bestimmt (berechnet 12·35). Die sonst angenommene Konstante $K = 11{\cdot}8$ bezieht sich auf feuchtes Produkt.

Madrid, Phys.-Chem. Abteilung des Laboratorio de Investigaciones físicas.
April 1912.

Neutralsalzwirkung auf die Gefrierpunkte von Mischungen in wässeriger Lösung.

Von

A. C. D. Rivett[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 12.)

Einleitung.

Seit den ersten Untersuchungen von Spohr und Arrhenius vor fünfundzwanzig Jahren sind viele Arbeiten über den Einfluss der Neutralsalze auf die Geschwindigkeiten gewisser Reaktionen, z. B. der Hydrolyse der Ester mittels Säuren oder Basen und der Inversion des Rohrzuckers mittels Säuren, ausgeführt worden, und auch über den Einfluss auf die Löslichkeiten[2]) der Nichtelektrolyte und der Geschwindigkeit ihrer Diffusion[3]) in Wasser.

Dessenungeachtet haben die von solchen Untersuchungen stammenden Ergebnisse noch nicht zu einer allgemeinen Lösung geführt. Qualitative Erklärungen sind dargelegt und in speziellen Fällen mit bedeutendem Erfolg quantitativ angewandt worden. Von diesen sind die wichtigsten die Hydrattheorie, die noch viele Anhänger hat, und die Theorie einer von vorhandenem Salz veranlassten Änderung des innern Druckes einer Lösung. Diese ist besonders von Geffcken[4]) unterstützt worden.

Versucht man aber, diese Theorien praktisch anzuwenden, so wird es klar, dass weder die eine, noch die andere eine umfassende Erklärung des Phänomens ohne weiteres darbieten kann. Es wurde z. B. vor fünf Jahren von Levin[5]) festgestellt, dass mit gewissen Salzen die Änderung in der Löslichkeit in Wasser von Nichtelektrolyten nicht in der Ordnung erfolgt, die man nach dem Einfluss der Salze auf den innern

---

[1]) Medd. från K. Vet.-Akads. Nobelinstitut, **2**, Nr. 9.

[2]) Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, (Leipzig, 1907) p. 144. U. a. O.

[3]) Abegg, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 248 (1893).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 287 (1904).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 527 (1904).

Druck erwarten sollte. Auch scheint es unmöglich, auf dem Grunde der Hydrattheorie eine zufriedenstellende Erklärung für das rein spezifische Wesen der bei katalytischen Prozessen dargelegten Neutralsalzwirkung zu finden, worin dasselbe Salz die Geschwindigkeit bei Gegenwart von Säuren beschleunigen und von Basen verzögern kann[1]).

Natürlich ist es in diesem Problem eine ernste Sache, dass es oberhalb gewisser geringer Konzentrationen keine genügende Zustandsgleichung gibt, aber ob eine volle Theorie der Lösungen nötig ist, um die Wirkung zu erklären oder nicht, sicher ist es, dass sehr wichtige Ergebnisse erhalten werden können, wenn man die Wirkung in allen, gewiss nicht unabhängigen Fällen, wo sie auftritt, quantitativ und vergleichsweise ausarbeiten will. Daher hat der Herr Direktor des Nobelinstituts vorgeschlagen, eine Untersuchung zu beginnen, oder in schon bedeutend ausgearbeiteten Fällen, soweit wie nötig auszudehnen, um weitere quantitative Information zu erlangen über die Wirkung der Salze bei verschiedenen Verdünnungen, wie sie wahrnehmbar ist in:

1. den Geschwindigkeiten der katalytischen Reaktionen bei gewissen Nichtelektrolyten in wässeriger Lösung,
2. den Gefrierpunkten von gleichen Mischungen,
3. den Löslichkeiten und
4. den Diffusionsgeschwindigkeiten.

Bei einer bestimmten Temperatur kann man nicht immer arbeiten. Dies scheint aber nichts auszumachen, denn Price[2]) und neulich Senter[3]) festgestellt haben, dass die Temperatur keinen merkbaren Einfluss auf die relative Änderung der Geschwindigkeitskonstanten gewisser Reaktionen bei Gegenwart von Salzen ausübt. Auch muss bemerkt werden, dass, wie Lundén[4]) bewiesen hat, die Salzwirkung bei Esterkatalysen von der Säurekonzentration unabhängig ist, eine bisher nicht genügend anerkannte Tatsache. Also ist es zulässig, die Ergebnisse von 1. mit denen von den andern Abteilungen der Arbeit zu vergleichen. Unwahrscheinlich ist es, dass die erwünschte Erklärung aus irgend einer einzelnen Untersuchung gewonnen wird; möglich ist es aber, dass eine Vergleichung sämtlicher Resultate zu einer Förderung unserer jetzigen Kenntnis führen wird.

---

[1]) Vgl. Lundén, Medd. fr. K. Vet.-Akads. Nobelinstitut **2**, Nr. 3, 5 (1910).
[2]) Öfversikt af Vet.-Akad. Forhandl. Nr. 9, p. 934, Stockholm 1899.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 515 (1910).
[4]) Loc. cit.

Die Gefrierpunktsuntersuchung.

1. Salze und Äthylacetat.

Diese Mitteilung enthält die Ergebnisse der Gefrierpunktsmessungen der Lösungen von 1. Äthylacetat und 2. Rohrzucker bei verschiedenen Konzentrationen von vierzehn Salzen. Es ist schon seit langer Zeit festgestellt worden, dass die Gefrierpunktserniedrigung einer Mischung in der Regel grösser ist als die Summe der Effekte der Bestandteile, welche zur selben Konzentration einzeln in Wasser aufgelöst sind[1]). Eine verwandte Tatsache ist hierin zu finden, dass die Molekularerniedrigung bei vielen Substanzen mit der Konzentration zunimmt. Dass die Ursache in einer Anziehung zwischen den gelösten und lösenden Molekülen liegt, welche den osmotischen Druck vermehrt, und noch einen geringern zwischen den gelösten Molekülen selbst, die den Druck vermindert, ist schon vor langer Zeit von Arrhenius[2]) vorgeschlagen worden und etwas später von Abegg[3]), der diese Theorie bei den Gefrierpunkten vieler einfacher Lösungen und Mischungen von Nichtelektrolyten angewandt hat. Jones[4]) nimmt an, dass die einfachen van't Hoffschen Gesetze vollständig gültig sind, und dass die Ursache der scheinbaren Abweichungen sich in einer durch Hydratbildung verursachten Konzentrationsänderung findet. Da bei den Gasen selbst eine Theorie einfacher physikalischer Anziehung genügend ist, eine weitreichende Erklärung der Abweichungen zu bieten, scheint es sehr zweifelhaft, dass man bei Lösungen einen ähnlichen Einfluss ganz weglassen kann[5]).

Zieht man aber die Anziehungstheorie oder die Hydratbildungstheorie vor (vielleicht ist der Unterschied kein prinzipieller), oder nimmt man an, dass beide zutreffen, so ist doch in der Regel kaum entschieden, inwiefern die eine oder die andere von zwei Gelösten die Abweichungen hervorruft, oder, wenn beide, wie sich die Gesamtwirkung auf beide verteilt.

Wenn man bei den einfachen Lösungen des Äthylacetats die Konzentrationen nach der Raoultschen Methode in g-Mol pro 1000 g Lösungsmittel rechnet, so findet sich beinahe keine Änderung der Mo-

[1]) Vgl. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 108 (1892) und Abegg, ebenda **11**, 259 (1893).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 62 (1892).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 62 (1894).

[4]) Hydrates in Aqueous Solution, Carnegie Inst. Publication Nr. 60 (1907) und Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 325 (1910).

[5]) Vgl. Washburn, Technology Quarterly **21**, 4 (1908).

lekularerniedrigung innerhalb der in dieser Mitteilung untersuchten Grenzen. Also darf man schliessen, dass die Moleküle keinen Einfluss aufeinander ausüben, weder durch gegenseitige Anziehung, noch durch Entziehung des Lösungsmittels, also keinen Einfluss auf addierte Salze, daher sind die Salze für die Abweichungen von der Additivität allein verantwortlich. Berechnet man dagegen die Konzentration nach der Arrheniusschen Methode (g-Mol pro Liter), so bestehen diese idealen Beziehungen der Esterlösungen nicht mehr, und die Folgerung bleibt nicht mehr gültig.

Im nachfolgenden sind die Resultate nach Raumkonzentration unter beiden Annahmen berechnet worden, 1. dass Salz allein, 2. dass Ester allein die ganze Wirkung verursacht. Vorläufig muss die Frage der relativen Einflüsse warten. Hoffentlich werden die andern Abteilungen der Untersuchung hier Aufklärung schaffen. Es darf hier wohl erwähnt werden, dass Euler[1]) einige Messungen von Löslichkeitsverhältnissen ausgeführt hat. Berechnet man nach diesen die prozentualen Erniedrigungen der Esterlöslichkeit bei Gegenwart von *JN*, *NaCl*, *KCl* und KNO_3, so erhält man bzw. 34, 30 und 12·5. Gemäss den im nachfolgenden erwähnten Ziffern sind die entsprechenden Zunahmen 60, 50 und 35.

Die Berechnung der Konzentration.

In der vorhandenen Arbeit ist die Frage einer geeigneten Methode zur Konzentrationsberechnung von besonderer Wichtigkeit. Es sind drei Methoden im Gebrauch, und alle drei sind im folgenden benutzt worden. Leider ist keine einwandsfrei, besonders wenn es sich um zwei gelöste Stoffe in einem Lösungsmittel handelt. Die Arrheniussche Berechnung, nach der in der Volumeinheit (Liter) enthaltenen molekularen Quantität des gelösten Stoffes (Raumlöslichkeit) nimmt an, dass, wenn eine Menge Lösungsmittel bei einer gewissen Lösung durch gleiches Volumen einer dritten Substanz oder des ursprünglichen gelösten Stoffes ersetzt wird, der Einfluss auf diesen zu vernachlässigen ist. Diese Berechnung kann man nur mit Recht annehmen, wenn der Zusatz klein, und die betreffende physikalische Messung nicht sehr genau ist.

Rechnen wir nach Raoult die in 1000 g Lösungsmittel enthaltenen Moleküle, so nehmen wir an, dass man bei gewissen Lösungen jede andere beliebige lösliche Substanz (Lösungsmittel ausgenommen) zusetzen und daher das Volumen nach Belieben ändern kann, ohne Einfluss auf die Konzentrationsziffer. Die Rechtfertigung ist schwer zu finden. Endlich drückt man die Konzentration durch den sogenannten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 365 (1899).

Molenbruch aus, dann muss jede anwesende Art Moleküle denselben Einfluss auf jede andere ausüben. Weiter muss man annehmen, dass alle Wassermoleküle durch H_2O repräsentiert werden. Die Entscheidung über die Methoden hängt davon ab, welche Methode die gleichmässigsten und rationellsten Resultate für praktische Zwecke gibt.

Experimentelles.

Es wurde schon von Arrhenius[1]) dargelegt, dass Fluidität und Leitfähigkeit durch einen kleinen Zusatz von Nichtelektrolyten zu einer Salzlösung ungefähr gleich verändert werden. Folglich bleibt der Dissociationsgrad unverändert. Dies gilt nur für kleine Zusätze; dass es auch für alle im vorliegenden behandelten Lösungen gelten sollte, ist gar nicht zu erwarten. Es gibt aber keine rationelle Alternative der Annahme, dass die Nichtelektrolyte bei allen Konzentrationen keinen Einfluss über den Dissociationsgrad des Salzes ausüben. Die entstehende Ungewissheit nimmt etwas zu, wenn, wie es möglich scheint, die Ionenwirkung sich einigermassen von derjenigen der Moleküle unterscheidet.

Für den vorliegenden Zweck ist es als genügend genau betrachtet worden, den gewöhnlichen Beckmannschen Gefrierpunktsapparat ohne besondere Vorsichtsmassregeln zu benutzen. Der Versuchsfehler wird geringer sein als der bei andern Abteilungen dieser Arbeit, mit denen eine Vergleichung gemacht werden muss. Nichtsdestoweniger muss man anerkennen, dass die Fehler in solchen Messungen bedeutend grösser sind, als von vielen Forschern angenommen worden ist, weil die Reproduzierbarkeit einer Messung keine richtige Idee von ihrer Genauigkeit gibt[2]). Die bestimmten Bedingungen der Zimmertemperatur, der Rührgeschwindigkeit, des Überkaltungsgrades, der Temperatur des äussern Bades usw. sind Einflüsse, die man sehr leicht unterschätzt. Ferner sind nicht unbedeutende Fehler durch den Gebrauch eines dünnwandigen Thermometers mit grosser Quecksilbermenge möglich.

Wenn es sich bloss um vergleichbare Messungen handelt, scheint es mehr wünschenswert, alle Messungen unter möglichst gleichen Umständen auszuführen, als zu betrachten, inwiefern diese Umstände Abweichungen von den absolut richtigen Messungen verursachen. Daher sind die folgenden experimentellen Vorsichtsmassregeln durchaus eingehalten worden:

Keine grössere als 5^0 Erniedrigung wurde gemessen; die Zimmertemperatur durfte nie mehr als 1 oder 2^0 von der bei der täglichen

[1]) Bihang. till K. Sv. Vet.-Akad. Handlingar **18**, Afd. 1, Nr. 5 (1892).

[2]) Nernst und Abegg, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 681 (1894).

Wassergefrierpunktsbestimmung geltenden abweichen; das Bad (Eis, Wasser, Kochsalz) wurde innerhalb 0·2°, immer 2° unter dem gemessenen Gefrierpunkte erhalten; ein leises Klopfen auf das Thermometer verhinderte das Kleben des Quecksilbers; endlich war bei jeder Lösung das Verfahren ganz dasselbe, nämlich: Die Lösung wurde in einem Bade 5° unter ihrem Gefrierpunkte gehalten bis (ziemlich viel) Eis auskristallisiert war; dann liess man dieses Eis schmelzen, bis nur eine kleine Quantität übrig blieb, welche eine grosse Oberfläche im Verhältnis zu ihrer Masse hatte: gleich darauf wurde die Lösung in ihrem Luftmantel im Bade aufgestellt und mittels eines Wassermotors und eines exzentrischen Kolbens mechanisch gerührt, bis die Temperatur konstant blieb: sie wurde alsdann entweder mit der Hand etwas schneller gerührt, um vollständigen Kontakt zwischen Eis und Lösung zu sichern, oder man hörte auf zu rühren (das Eis stieg natürlich an die Oberfläche), Unterkaltung wurde auf 0·01 oder 0·02° erlaubt, und dann Handrührung fortgesetzt, bis die Temperatur ihr Maximum erreichte.

In der Regel waren die Abweichungen zwischen fünf Messungen nicht grösser als 0·003; bei den konzentrierten Lösungen bisweilen 0·008. Konzentrationsänderung durch Auskristallisieren des Eises wurde ganz vernachlässigt; sie muss unbedeutend gewesen sein, da immer 50 ccm genommen wurden.

Beim Durchschnitt von fünf oder sechs Messungen ist der Fehler schwer zu schätzen; man kann aber sagen, dass er selten grösser als 0·005 ist. Die Messungen mit Jodkaliumlösungen sind nicht ganz befriedigend und müssen später gelegentlich wiederholt werden.

Alle Chemikalien wurden von Kemiska Fabriken Ion bezogen und für genügend rein gehalten. Die Lösungen wurden durch Wägung hergestellt, mit Ausnahme von den folgenden hydratisierten Salzen, deren Konzentrationen mit den folgenden prozentualen Resultaten analysiert wurden:

		1.	2.
$MgCl_2$	als $AgCl$ bestimmt	7·824	7·822
$Mg(NO_3)_2$	als MgO beim Verdunsten und Glühen	10·189	10·185
	als $Mg_2P_2O_7$	10·194	
$BaBr_2$	als wasserfreies Salz beim Verdunsten und Trocknen bei 240°	18·386	18·385
$LiCl$		6·554	6·552
$NaBr$		13·674	13·674

Es wurde für nötig gehalten, neue Gefrierpunktsbestimmungen der einfachen Salzlösungen auszuführen, nicht nur weil es schwer ist, zwischen den vielen angeführten Messungen (die häufig bedeutend von-

einander abweichen) zu entscheiden[1]), sondern auch weil es wünschenswert ist, die Salze unter denselben Bedingungen wie die Mischungen zu messen. In Fig. 1 sind die Molekularerniedrigungen (Konzentrationen in Mol/Liter) gezeichnet; die ausführlichen Daten sind in Tabelle 1 gegeben, wo Δ die gemessene Erniedrigung bedeutet, und C_v, C_w und M. B., bzw. die Konzentrationen nach den drei Rechnungsmethoden. In Tabelle 2 sind die Messungen der Mischungen zusammengestellt.

Die in den Rechnungen benutzten spezifischen Gewichte sind entweder aus den Landolt-Börnstein Tabellen oder aus Heydweiller[2]) genommen. Nimmt man an, dass die spezifischen Gewichte bei 18° gleich denen beim Gefrierpunkte seien, so liegt der resultierende Fehler innerhalb zu vernachlässigender Grenzen.

Was die Mischungen betrifft (Tabelle 2), so ist es genügend genau, bei den angeführten Konzentrationen anzunehmen, dass das spezifische Gewicht für einen bestimmten prozentualen Salzgehalt gleich dem in reinem Wasser ist. Die Ursache liegt darin, dass eine Zusammenziehung stattfindet, wenn man Äthylacetat und Wasser mischt. Z. B. bei Zimmertemperatur sind die spezifischen Gewichte von 0·5595- und 0·2728-norm. Lösungen gleich 0·9989, bzw. 0·9996. Diese beiden Werte stehen der Einheit genügend nahe.

Die Messungen der einfachen Äthylacetat- und Rohrzuckerlösungen sind auch in Fig. 1 gezeichnet, mit Ausnahme der zwei verdünntesten Esterlösungen, bei denen der Versuchsfehler grösser ist als in Salzlösungen mit gleicher Esterkonzentration, weil das Eis minder gut auskristallisiert.

Tabelle 1.

Gelöster Stoff	%	Konzentration C_v	Konzentration C_w	Konzentration M. B.	Δ	$\frac{\Delta}{C_v}$
KCl	1·057	0·1427	0·1433	0·00468	0·482	3·378
	2·210	0·3004	0·3032	0·00974	1·004	3·342
	3·217	0·4404	0·4457	0·01428	1·474	3·346
	4·271	0·5885	0·5984	0·01911	1·972	3·351
	5·328	0·7394	0·7547	0·02395	2·475	3·347
	6·336	0·8851	0·9072	0·02857	2·955	3·338
	7·358	1·0348	1·0653	0·03344	3·461	3·344
KNO_3	1·491	0·1488	0·1496	0·00470	0·484	3·253
	3·212	0·3240	0·3282	0·00981	1·007	3·108
	4·505	0·4581	0·4666	0·01338	1·371	2·992
	6·054	0·6216	0·6374	0·01742	1·780	2·863

[1]) Vgl. A. A. Noyes u. Falk, Amer. Chem. Soc. **32**, 1011 (1910).

[2]) Ann. d. Phys. [4] **30**, 873 (1909).

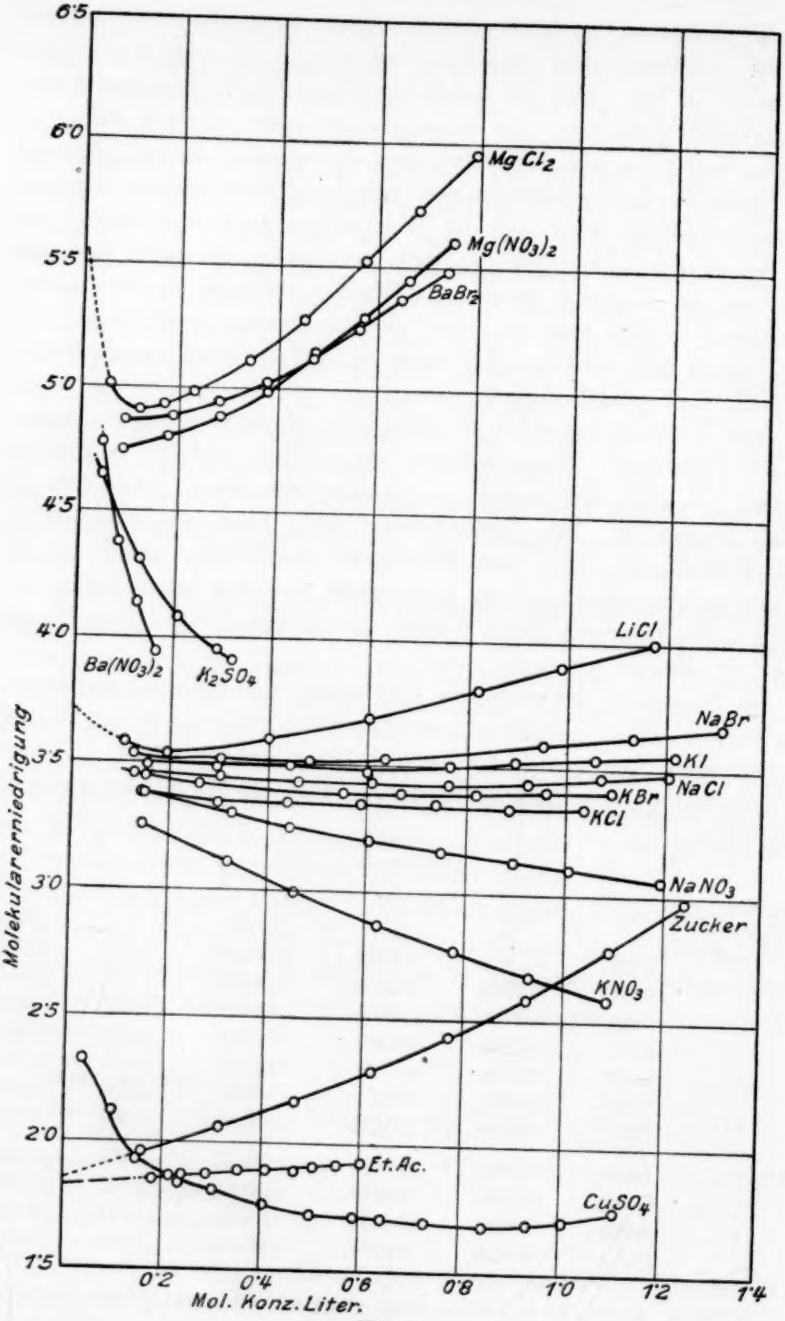

6·5
6·0
5·5
5·0
4·5
4·0
3·5
3·0
2·5
2·0
1·5
Molekularerniedrigung
0·2
0·4
0·6
0·8
1·0
1·2
1·4
Mol. Konz. Liter.
MgCl2
Mg(NO3)2
BaBr2
Ba(NO3)2
K2SO4
LiCl
NaBr
KI
NaCl
KBr
KCl
NaNO3
Zucker
KNO3
Et.Ac.
CuSO4

Fig. 1.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Gelöster Stoff	%	Konzentration C_v	C_w	M. B.	Δ	$\frac{\Delta}{C_v}$
KNO_3	7·525	0·7798	0·8049	0·02122	2·163	2·773
	8·924	0·9330	0·9691	0·02455	2·493	2·672
	10·331	1·0897	1·1395	0·02782	2·818	2·586
KBr	1·519	0·1290	0·1296	0·00433	0·446	3·458
	3·047	0·2615	0·2641	0·00867	0·892	3·411
	6·274	0·5514	0·5625	0·01815	1·867	3·385
	7·529	0·6680	0·6841	0·02206	2·267	3·393
	9·114	0·8178	0·8425	0·02703	2·777	3·395
	10·595	0·9614	0·9957	0·03191	3·277	3·409
	11·942	1·0948	1·1394	0·03645	3·743	3·418
KJ	2·542	0·1560	0·1571	0·00530	0·545	3·494
	4·791	0·2990	0·3031	0·01014	1·042	3·485
	7·003	0·4445	0·4557	0·01514	1·551	3·489
	9·277	0·5992	0·6159	0·02040	2·084	3·478
	11·677	0·7685	0·7963	0·02636	2·691	3·501
	13·443	0·8970	0·9352	0·03099	3·158	3·520
	15·576	1·0576	1·1113	0·03685	3·748	3·545
	17·641	1·2187	1·2903	0·04270	4·338	3·560
K_2SO_4	0·857	0·0495	0·0496	0·00223	0·230	4·645
	2·181	0·1273	0·1280	0·00535	0·548	4·305
	3·521	0·2077	0·2094	0·00824	0·849	4·087
	4·841	0·2886	0·2919	0·01108	1·141	3·953
	5·355	0·3206	0·3247	0·01220	1·256	3·917
$NaCl$	0·873	0·1503	0·1506	0·00502	0·518	3·447
	1·747	0·3027	0·3041	0·01007	1·042	3·442
	2·650	0·4623	0·4656	0·01526	1·584	3·426
	3·466	0·6084	0·6142	0·02005	2·086	3·429
	4·319	0·7633	0·7721	0·02508	2·618	3·430
	5·182	0·9216	0·935	0·03032	3·174	3·444
	5·984	1·0706	1·089	0·03533	3·708	3·464
	6·712	1·2078	1·231	0·04000	4·210	3·486
$NaBr$	1·294	0·1270	0·1274	0·00435	0·449	3·535
	3·036	0·3020	0·3043	0·01026	1·060	3·509
	4·774	0·4813	0·4872	0·01635	1·691	3·513
	6·211	0·6337	0·6434	0·02154	2·232	3·522
	9·102	0·9506	0·9731	0·03282	3·413	3·590
	10·691	1·1311	1·1632	0·03950	4·112	3·635
	12·234	1·3108	1·3544	0·04613	4·820	3·677
$NaNO_3$	1·268	0·1505	0·1511	0·00493	0·508	3·375
	2·734	0·3276	0·3306	0·01048	1·080	3·297
	3·696	0·4455	0·4514	0·1406	1·449	3·252
	4·978	0·6054	0·6162	0·1882	1·939	3·203

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Gelöster Stoff	%	Konzentration C_v	C_w	M. B.	Δ	$\frac{\Delta}{C_v}$
$NaNO_3$	6·121	0·7502	0·7669	0·2300	2·371	3·160
	7·270	0·8978	0·9222	0·2726	2·810	3·129
	8·124	1·0093	1·0402	0·3036	3·129	3·100
	9·494	1·1904	1·2340	0·3543	3·651	3·067
$LiCl$	0·451	0·1065	0·1067	0·00369	0·381	3·578
	0·836	0·1981	0·1988	0·00679	0·701	3·539
	1·679	0·3998	0·4027	0·01391	1·439	3·599
	2·511	0·6006	0·6072	0·02130	2·216	3·689
	3·402	0·8180	0·8306	0·02984	3·120	3·814
	4·085	0·9858	1·004	0·03667	3·849	3·904
	4·832	1·1715	1·198	0·04457	4·699	4·012
$MgCl_2$	0·532	0·0562	0·0562	0·00273	0·282	5·017
	1·111	0·1180	0·1180	0·00561	0·580	4·916
	1·563	0·1665	0·1665	0·00794	0·822	4·937
	2·103	0·2255	0·2255	0·01086	1·127	4·997
	3·129	0·3391	0·3391	0·01667	1·736	5·119
	4·056	0·4439	0·4439	0·02241	2·344	5·280
	5·121	0·5666	0·5666	0·02974	3·130	5·524
	6·031	0·6737	0·6737	0·03650	3·863	5·733
	7·004	0·7907	0·7907	0·04429	4·721	5·970
$Mg(NO_3)_2$	1·181	0·0803	0·0806	0·00370	0·381	4·745
	2·546	0·1749	0·1761	0·00815	0·840	4·804
	4·005	0·2781	0·2813	0·01319	1·360	4·890
	5·312	0·3727	0·3781	0·01803	1·862	4·996
	6·666	0·4726	0·4814	0·02351	2·433	5·147
	7·925	0·5672	0·5802	0·02897	3·003	5·295
	9·104	0·6574	0·6752	0·03452	3·583	5·451
	10·190	0·7419	0·7647	0·03993	4·154	5·599
$BaBr_2$	2·506	0·0862	0·0865	0·00408	0·420	4·874
	5·272	0·1858	0·1873	0·00882	0·909	4·892
	7·744	0·2791	0·2824	0·01338	1·380	4·944
	10·103	0·3722	0·3781	0·01816	1·875	5·037
	12·375	0·4654	0·4751	0·02313	2·388	5·131
	14·509	0·5568	0·5721	0·02827	2·921	5·245
	16·492	0·6451	0·6644	0·03352	3·462	5·374
	18·386	0·7327	0·7578	0·03888	4·021	5·487
$Ba(NO_3)_2$	1·081	0·0417	0·0418	0·001932	0·199	4·769
	2·129	0·0829	0·0832	0·003525	0·363	4·379
	3·169	0·1245	0·1252	0·005007	0·515	4·138
	4·192	0·1660	0·1674	0·006405	0·654	3·940
$CuSO_4$	0·655	0·0413	0·0413	0·00093	0·096	2·32
	1·572	0·1002	0·1000	0·00205	0·212	2·116

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Gelöster Stoff	%	Konzentration C_v	C_w	M. B.	Δ	$\frac{\Delta}{C_v}$
$CuSO_4$	2·353	0·1511	0·1509	0·00282	0·292	1·933
	3·704	0·2414	0·2410	0·00431	0·446	1·848
	4·678	0·3080	0·3074	0·00539	0·559	1·815
	6·096	0·4076	0·4066	0·00689	0·716	1·757
	7·446	0·5054	0·5039	0·00834	0·869	1·719
	8·618	0·5923	0·5907	0·00972	1·013	1·710
	9·372	0·6493	0·6478	0·01062	1·108	1·706
	10·476	0·7345	0·7330	0·01193	1·243	1·697
	11·981	0·8542	0·8526	0·01379	1·443	1·689
	13·038	0·9411	0·9390	0·01521	1·594	1·693
	13·886	1·0117	1·0101	0·01652	1·733	1·713
	15·094	1·1158	1·1135	0·01852	1·947	1·745
Äthylacetat	0·500	0·0568	0·0570	0·001027	0·106	—
	1·070	0·1215	0·1228	0·002207	0·227	—
	1·630	0·1851	0·1881	0·003378	0·342	1·848
	1·921	0·2182	0·2225	0·003992	0·407	1·865
	2·119	0·2406	0·2459	0·004393	0·450	1·870
	2·573	0·2922	0·2999	0·005374	0·548	1·876
	3·164	0·3592	0·3710	0·006639	0·679	1·890
	3·634	0·4125	0·4281	0·007653	0·780	1·891
	4·140	0·4701	0·4701	0·008758	0·892	1·897
	4·487	0·5096	0·5335	0·009520	0·971	1·905
	4·910	0·5576	0·5864	0·01045	1·069	1·917
	5·346	0·6071	0·6413	0·01142	1·169	1·925

Tabelle 2.

Salz	Prozent Salz	Prozent Ester	C_v Salz	C_v Ester	Δ	Verhältnisse C_v	C_w	M. B.	E
KCl	0·983	4·702	0·1327	0·5371	1·555	1·079	1·056	1·056	1·181
	1·726	4·234	0·2340	0·4860	1·834	1·133	1·089	1·098	1·156
	2·691	3·628	0·3670	0·4189	2·185	1·198	1·141	1·155	1·127
	3·371	3·199	0·4618	0·3711	2·415	1·237	1·165	1·186	1·107
	5·106	2·108	0·7074	0·2472	2·998	1·364	1·236	1·295	1·071
	5·972	1·562	0·8321	0·1843	3·273	1·424	1·252	1·334	1·052
KNO_3	1·340	4·714	0·1335	0·5394	1·524	1·047	1·030	1·030	1·111
	2·440	4·215	0·2449	0·4857	1·779	1·074	1·043	1·051	1·086
	4·814	3·140	0·4904	0·3673	2·265	1·162	1·088	1·122	1·077
	7·179	2·067	0·7422	0·2454	2·647	1·262	1·149	1·188	1·058
	8·292	1·564	0·8633	0·1869	2·795	1·302	1·176	1·222	1·045
KBr	1·366	4·713	0·1159	0·5404	1·489	1·054	1·031	1·040	1·140
	2·495	4·210	0·2134	0·4864	1·742	1·095	1·051	1·076	1·121
	3·893	3·577	0·3364	0·4177	2·052	1·145	1·064	1·109	1·100
	4·931	3·123	0·4292	0·3673	2·273	1·173	1·083	1·130	1·082

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Salz	Prozent Salz	Prozent Ester	C_v Salz	C_v Ester	Δ	C_v	Verhältnisse C_{w1}	Verhältnisse M. B.	Verhältnisse E
KBr	7·322	2·058	0·6484	0·2463	2·784	1·267	1·158	1·186	1·056
	8·596	1·490	0·7684	0·1800	3·055	1·320	1·187	1·222	1·041
KJ	2·122	4·776	0·1298	0·5508	1·551	1·043	1·012	1·017	1·100
	3·846	4·244	0·2383	0·4957	1·834	1·063	1·014	1·028	1·072
	5·866	3·623	0·3691	0·4298	2·180	1·100	1·028	1·044	1·063
	10·894	2·076	0·7126	0·2560	3·071	1·212	1·073	1·110	1·041
	13·092	1·400	0·8712	0·1757	3·479	1·276	1·095	1·145	1·029
K_2SO_4	0·852	4·428	0·0492	0·5061	1·255	1·070	1·049	1·057	1·306
	1·464	3·974	0·0850	0·4563	1·340	1·114	1·093	1·097	1·264
	2·728	3·034	0·1600	0·3520	1·473	1·211	1·177	1·191	1·209
	4·093	2·022	0·2426	0·2371	1·554	1·309	1·248	1·271	1·145
	5·365	1·076	0·3213	0·1274	1·584	1·404	1·315	1·307	1·076
NaCl	0·778	4·818	0·1339	0·5502	1·602	1·080	1·062	1·070	1·181
	1·364	4·325	0·2357	0·4961	1·891	1·144	1·098	1·117	1·168
	2·673	3·266	0·4664	0·3782	2·498	1·284	1·169	1·211	1·128
	4·014	2·182	0·7074	0·2553	3·097	1·403	1·279	1·337	1·080
	4·689	1·636	0·8308	0·1924	3·385	1·490	1·332	1·393	1·061
NaBr	1·620	4·713	0·1593	0·5417	1·664	1·069	1·037	1·038	1·130
	2·886	4·218	0·2867	0·4896	2·054	1·128	1·063	1·080	1·119
	4·385	3·632	0·4408	0·4266	2·512	1·191	1·108	1·140	1·099
	7·412	2·448	0·7634	0·2946	3·455	1·345	1·170	1·272	1·070
	9·609	1·588	1·0078	0·1946	4·173	1·485	1·276	1·387	1·048
$NaNO_3$	1·096	4·802	0·1298	0·5491	1·541	1·045	1·024	1·029	1·106
	1·952	4·312	0·2326	0·4959	1·796	1·076	1·037	1·049	1·092
	2·972	3·729	0·3566	0·4319	2·093	1·119	1·057	1·081	1·083
	5·725	2·155	0·6999	0·2543	2·808	1·246	1·112	1·154	1·053
	6·733	1·579	0·8286	0·1876	3·050	1·290	1·149	1·181	1·039
LiCl	0·706	4·770	0·1672	0·5437	1·704	1·061	1·030	1·048	1·105
	1·319	4·271	0·3133	0·4885	2·180	1·135	1·075	1·103	1·111
	2·006	3·709	0·4785	0·4260	2·727	1·226	1·136	1·178	1·107
	2·629	3·202	0·6293	0·3690	3·230	1·297	1·168	1·221	1·089
	3·295	2·658	0·7918	0·3075	3·799	1·381	1·214	1·299	1·073
$MgCl_2$	1·627	3·983	0·1731	0·4583	1·844	1·137	1·087	1·113	1·139
	1·626	2·026	0·1731	0·2331	1·353	1·142	1·104	1·120	1·073
	3·215	2·962	0·3466	0·3454	2·626	1·298	1·174	1·262	1·109
	3·207	1·476	0·3457	0·1721	2·195	1·307	1·166	1·290	1·055
	4·754	1·973	0·5198	0·2333	3·478	1·460	1·265	1·440	1·071
$Mg(NO_3)_2$	1·164	4·736	0·0791	0·5422	1·445	1·039	1·018	1·020	1·109
	2·089	4·250	0·1430	0·4900	1·666	1·055	1·016	1·028	1·075
	3·206	3·664	0·2213	0·4261	1·951	1·084	1·036	1·048	1·063
	4·315	3·082	0·3005	0·3614	2·250	1·134	1·060	1·074	1·062
	5·630	2·392	0·3959	0·2834	2·629	1·201	1·072	1·129	1·054
	7·236	1·540	0·5151	0·1846	3·133	1·315	1·124	1·218	1·040

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Salz	Prozent Salz	Prozent Ester	C_v Salz	C_v Ester	Δ	C_{v1}	Verhältnisse C_w	Verhältnisse M. B.	Verhältnisse E
$BaBr_2$	2·297	4·678	0·0788	0·5418	1·470	1·054	1·026	1·033	1·148
	4·115	4·149	0·1435	0·4882	1·711	1·089	1·042	1·062	1·119
	6·278	3·520	0·2233	0·4224	2·012	1·146	1·078	1·113	1·107
	7·904	3·047	0·2853	0·3711	2·243	1·179	1·100	1·130	1·088
	11·450	2·017	0·4270	0·2539	2·783	1·274	1·145	1·207	1·060
	13·374	1·457	0·5077	0·1867	3·107	1·361	1·198	1·273	1·048
$Ba(NO_3)_2$	1·075	4·331	0·0415	0·4962	1·152	1·009	1·002	1·006	1·040
	2·122	3·262	0·0826	0·3770	1·091	1·024	1·004	1·014	1·047
	3·173	2·188	0·1246	0·2551	1·019	1·052	1·031	1·046	1·048
	4·128	1·213	0·1634	0·1425	0·928	1·067	1·041	1·068	1·028
$CuSO_4$	3·354	3·819	0·2178	0·4495	1·445	1·219	1·203	1·207	1·456
	3·335	2·853	0·2165	0·3357	1·177	1·218	1·204	1·220	1·340
	3·365	1·914	0·2185	0·2253	0·928	1·233	1·223	1·235	1·240
	6·517	2·790	0·4378	0·3396	1·664	1·414	1·378	1·396	1·347
	6·505	2·024	0·4369	0·2464	1·410	1·413	1·381	1·390	1·250
	6·516	1·410	0·4377	0·1718	1·206	1·400	1·374	1·370	1·167
	9·458	1·833	0·6556	0·2303	1·800	1·580	1·556	1·576	1·240

Erörterung der Ergebnisse.

In den Tabellen sind die Konzentrationen der einfachen Salzlösungen nach den drei Methoden angeführt worden, bei den Mischungen aber (um Raum zu sparen) nach der Volummethode (C_v). Bedeutet P den prozentualen Salzgehalt, d das spezifische Gewicht und M das Molekulargewicht, so haben wir:

$$C_v = P . \frac{10\,d}{M}$$

$$C_w = \frac{P}{100 - P} . \frac{1000}{M} .$$

Unter M. B. versteht man den osmotischen Molenbruch, und um diesen zu berechnen, muss man den Dissociationsgrad kennen. Ihn aus Leitfähigkeitsmessungen zu berechnen, ist hier bedenklich; es wurde darum für besser gehalten, den Bruch $\frac{\Delta}{1{\cdot}855}$ als osmotische Konzentration anzunehmen. Wenn iC_v diese bedeutet, und C die Wasserkonzentration pro Liter, so ist:

$$\text{M. B.} = \frac{iC_v}{iC_v + C} .$$

Bei den Mischungen sind die Rechnungen in selbstverständlicher Weise geändert; der Faktor i ist durch Interpolation auf den Kurven

in Fig. 1 für gleichen Salzgehalt erhalten worden. Der Wert 1·855 ergibt sich aus Extrapolation (bis $C = 0$) der Rohrzuckerkurve (siehe Fig. 1 und den zweiten Teil dieser Mitteilungen).

Die „Verhältnisse" lassen sich leicht berechnen. Aus den Kurven, welche die Erniedrigung und die Konzentration der einfachen Lösungen verbinden, interpoliert man Werte (s und n) für die individuellen Konzentrationen des Salzes, bzw. Nichtelektrolyten in der Mischung. Nennen wir Δ die Erniedrigung der Mischung, dann repräsentiert das Verhältnis $\frac{\Delta - s}{n}$ den Einfluss des Salzes auf den Nichtelektrolyten, angenommen, dass das Salz die einzige Ursache der vermehrten Erniedrigung ist. Dieser Bruchteil ist für alle drei Methoden berechnet worden, und die Ergebnisse sind unter „Verhältnisse" und dem besondern Konzentrationszeichen angeführt. Unter E ist der Bruchteil $\frac{\Delta - n}{s}$ (nur für C_v) angegeben.

Es ist nicht versucht worden, die relativen Quantitäten von Salz und Ester konstant zu halten. In der Regel wurden die Mischungen so zusammengestellt, dass man etwa 5, 10, 15, 20, 30 oder 35 ccm der stärksten Salzlösung in einem Kolben abwog und dazu Esterlösung bis zu 50 ccm (auch gewogen) gab.

Wie gleich aus Fig. 2 (Ordinaten die Verhältnisse, Abszissen C_v) ersichtlich ist, hängt der Salzeinfluss vom vorhandenen Ester nicht ab, da der bedeutenden Variationen in Esterkonzentration ungeachtet keine gleichlaufende Abwechslung bei den Verhältnissen zu erkennen ist. Auch bei Chlormagnesium und Kupfersulfat wurde die Menge des gegenwärtigen Esters in einer bestimmten Salzkonzentration soviel wie 100% variiert, ohne dass eine grössere Änderung der Verhältnisse entstand, als innerhalb der Versuchsfehlergrenze zu erwarten war. Dass die Salzwirkung auch bei katalytischen Prozessen von der Konzentration des Substrats unabhängig ist, ist schon von Euler[1]) festgestellt worden. Doch fand Coppadoro[2]) die Geschwindigkeitskonstante bei 1-normaler Lösung 7% grösser als bei 0·5-normaler. Im vorliegenden liegt die Esterkonzentration immer zwischen 0·15- und 0·55-normal.

Die erhaltenen Kurven unterscheiden sich je nach der Rechnungsmethode. Die Kurven in Fig. 2 sind gerade (oder beinahe gerade) Linien, die des Magnesiumnitrats ausgenommen. Also ausser in diesem Falle

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 352 (1900).

[2]) Gazz. Chim. Ital. **31**, 430 (1901), zitiert von Lundén, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 197 (1904).

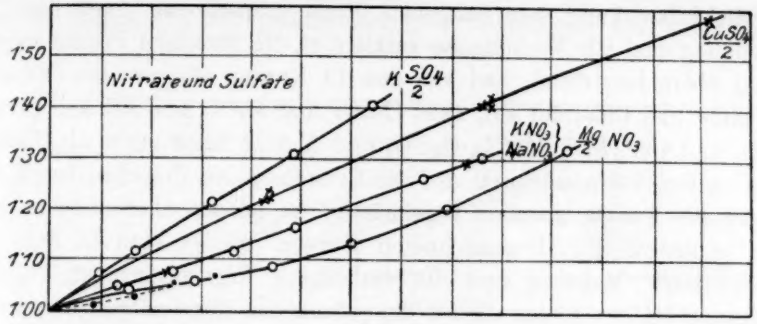


Fig. 2A.

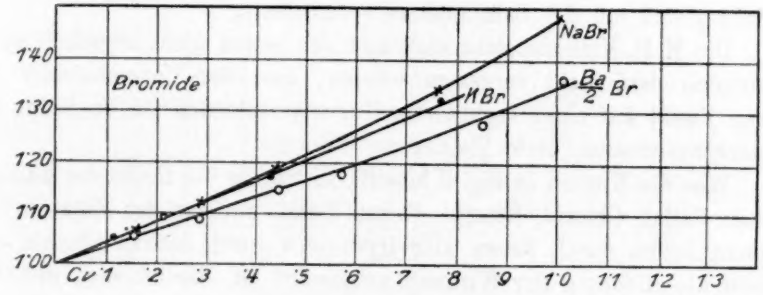


Fig. 2B.

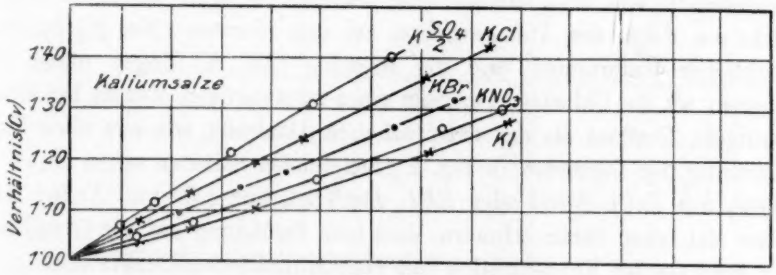


Fig. 2C.

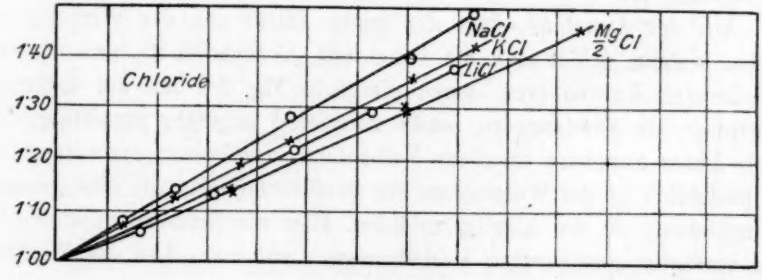


Fig. 2D.

ist die Salzwirkung dem Salzgehalt direkt proportional. Nach der C_w-Rechnung sind alle Verhältnisse verkleinert, die einzelnen Punkte liegen nicht übereinstimmend, und von den 14 Kurven steigen acht (Nitrate, Bromide und Chloride) auf, zwei (*NaCl* und *LiCl*) sind beinahe geradlinig, und vier (*KCl*, $MgCl_2$, $CuSO_4$ und K_2SO_4) fallen etwas ab. Einige sind in Fig. 3A gezeichnet. Auf der Grundlage des Molenbruchs (M. B.) liegen die Punkte ziemlich regelmässig, im ganzen aber nicht so gut wie in den in Fig. 1 gezeichneten Kurven. Einige sind in Fig. 3B reproduziert. Meistens sind die einfachsten Ergebnisse nach Volumrechnung (C_v) zu finden. Selbst die gefundenen Regelmässigkeiten nach C_w sind teilweise dadurch zu erklären, dass der Estergehalt sich ungefähr gleich mit der Salzzunahme verminderte.

Die M. B.-Methode steht vielleicht der ersten nicht erheblich nach. Natürlich darf nicht vergessen werden, dass der Versuchsfehler für jeden Punkt auf einer bestimmten Kurve verschieden ist. Je höher die Esterkonzentration, desto kleiner der Fehler.

Was die Kurven in Fig. 2 betrifft, so stimmt die Reihe der Kaliumsalze: Sulfat, Chlorid, Bromid, Nitrat, Jodid, mit der der Katalyse der Saponifikation durch Basen oder Hydrolyse durch Säuren überein, obschon die Richtung der Wirkung umgekehrt ist. Sie ist auch gewöhnlich, aber nicht immer die Folge der Wirkung bei physiologischen Prozessen[1]). Die Alkalimetalle (*Li*, *Na*, *K*) in ihren Chloriden zeigen nicht die Folge der Atomgewichte, bei den Nitraten (*Na*, *K*) ist kein merklicher Unterschied, und die Bromide (*Na*, *K*) liegen näher zusammen als die Chloride. Das Salz eines zweiwertigen Metalls hat einen geringern Einfluss als das entsprechende Alkalisalz, wie aus einer Vergleichung der folgenden in Fig. 2 gezeichneten Salze zu sehen ist, d. h. $MgCl_2$ mit *LiCl*, *NaCl* oder *KCl*; $Ba(NO_3)_2$ mit *KBr* und *NaBr*. Man muss sich aber daran erinnern, dass eine Zeichnung auf der Grundlage der äquivalenten Konzentration vom Gefrierpunktsstandpunkte nicht ganz verständlich ist.

Auf der Annahme, dass der ganze Effekt aus der Wirkung des Esters besteht, erhält man die Bruchteile *E* (Tabelle 2), und die entsprechenden Kurven (von denen einige in Fig. 3C mit der Esterkonzentration als Abszissen zu sehen sind) sind ungefähr geradlinig. Die nach dieser Annahme erhaltene Reihenfolge weicht von der vorigen ab, hauptsächlich in der Weise, dass die zweiwertigen Metalle eine grössere Verschiebung als die Alkalien erleiden. Hier wie (mutatis mutandis) bei den vorläufig gezeichneten Verhältnissen sieht man, dass die Wirkung

[1]) Vgl. Höber, Beiträge zur chem. Phys. u. Path. **2**, 35 (1907).

des Esters von der Salzkonzentration unabhängig und seiner eigenen proportional ist.

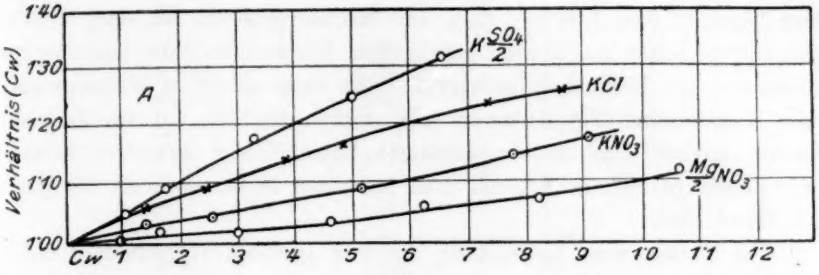


Fig. 3A.

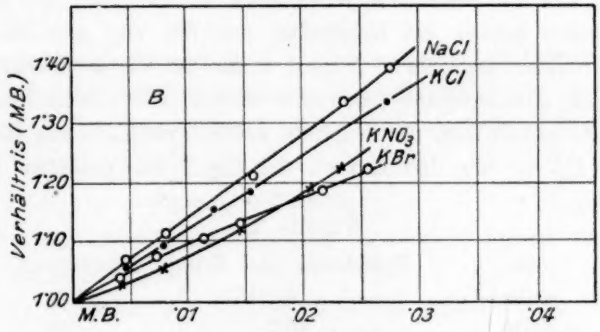


Fig. 3B.

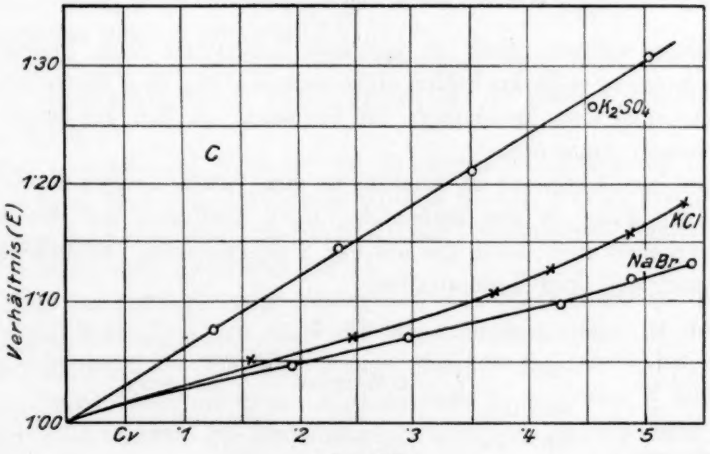


Fig. 3C.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass man zwischen den Wirkungen der Ionen und des nichtdissociierten Teils einen Unterschied machen

muss. Da Nichtelektrolyte bei den wohlbekannten katalytischen Prozessen einen geringern Einfluss als Salze ausüben[1]), so lässt sich vermuten, dass die Molekularwirkung geringer als die Ionenwirkung ist. Es sei hier bemerkt, dass Levin[2]) u. a. den Schluss gezogen hat, dass Nichtelektrolyte keine merkliche, dahingegen Elektrolyte eine bedeutende Änderung der Löslichkeit hervorrufen. Es steht damit im Widerspruch, dass Kupfersulfat (Fig. 2) einen sehr starken Einfluss auf die Gefrierpunkte ausübt. Um eine quantitative Entscheidung zwischen beiden Wirkungen zu ziehen, braucht man genauere Messungen, als bis jetzt zur Hand sind.

Die konsequente Anwendung der von Jones[3]) unterstützten Meinungen hat zum Versuch geführt, die Zusammensetzung der Hydrate näherungsweise zu berechnen, welche, wie er vermutet, aus Salzen bestehen. Leider hat er die Ergebnisse nur für vier aus den 14 vorliegenden Salzen angeführt. Nimmt man die Werte 0·5-äquiv.-norm. Salzlösungen entsprechend (entweder direkt oder durch Interpolation erhalten), so erhält man die folgende kurze Tabelle, worin auch (unter Verhältnis C_v) die aus den Kurven der Fig. 2 interpolierten Werte angefügt sind.

Tabelle 3.

Salz	Hydratation (nach *Jones*)	Verhältnis C_v
$NaBr$	5·2 H_2O	1·22
$BaBr_2$	16·1	1·16
$Mg(NO_3)_2$	17	1·11
$MgCl_2$	43	1·21

Da es wahrscheinlich ist, dass man Äthylacetat kaum hydratisiert halten kann, so steht das Fehlen einer zwischen den zwei letzten Spalten übereinstimmenden Reihenfolge im Gegensatz zu den fundamentalen Jonesschen Annahmen.

Um eine Übersicht zu erhalten, ist eine Tabelle aufgestellt worden, worin die Salze in der Reihenfolge ihres Einflusses auf den Ester wiedergegeben sind, sowie die aus Fig. 2 interpolierten Verhältnisse für 0·25- und 0·5-norm. Konzentration.

Tabelle 4.

Salz	Verhältnisse	
	0·25-normal	0·5-normal
$Ba(NO_3)_2$	1·05	—
$Mg(NO_3)_2$	1·05	1·11

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 237 (1889).
[2]) Loc. cit. S. 523.
[3]) Loc. cit. S. 28.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Salz	Verhältnisse	
	0·25-normal	0·5-normal
KJ	1·07	1·14
$BaBr_2$	1·08	1·16
KNO_3	1·08	1·17
$NaNO_3$	1·08	1·17
$MgCl_2$	1·105	1·21
KBr	1·105	1·21
$NaBr$	1·11	1·22
$LiCl$	1·11	1·24
$CuSO_4$	1·13	1·25
KCl	1·135	1·26
$NaCl$	1·15	1·30
K_2SO_4	1·16	1·32

Vor einer nähern Erörterung der hier aufgestellten Beziehungen mit denen, welche bei der Esterhydrolyse hervortreten, muss eine bald erscheinende Mitteilung von Herrn Dr. G. Poma abgewartet werden.

Zusammenfassung.

Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Mit dem gewöhnlichen Beckmannschen Apparat sind Gefrierpunktsmessungen von 14 Salzen und deren Mischungen mit Äthylacetat ausgeführt worden. Durchaus wurden alle experimentellen Bedingungen so konstant wie möglich erhalten.

2. Die Erniedrigungen bei den Mischungen sind nicht additiv, sondern in allen beobachteten Fällen grösser als die Summe der individuellen Werte.

3. Die verschiedenen Methoden der Konzentrationsberechnung sind erörtert worden, und auf praktischem Grunde ist der Schluss gezogen worden, dass die einfachsten Ergebnisse aus der Volummethode stammen. Der Molenbruch steht nicht weit zurück.

4. Die Abweichungen der Additivität sind wahrscheinlich den gegenseitigen Wirkungen von Salz und Ester zuzuschreiben; da man aber keine Kenntnis der relativen Grössen dieser Wirkungen besitzt, so ist angenommen, dass die ganze Wirkung von 1. Salz und 2. Ester abhängt. Die Verhältnisse der Erniedrigungen (gefunden gegen berechnet) sind nach diesen Annahmen berechnet worden.

5. Die Kurven zeigen, dass der Einfluss des Salzes, bzw. Esters von der Konzentration des Esters, bzw. Salzes unabhängig ist und im

allgemeinen seiner eigenen proportional. Also muss dieser Schluss richtig sein, welche immer die relativen Wirkungen sein mögen.

6. Mit den Folgerungen der Hydrattheorie stimmen die Ergebnisse nicht überein.

2. Salze und Rohrzucker.

In diesem Abschnitt sind die Messungen für Rohrzucker bei verschiedenen Salzlösungen genau in derselben Weise wie für Äthylacetat angeführt. Bei diesen Mischungen wurden in der Regel etwa 5, 10, 15, 20, 30 oder 35 ccm der Salzlösung ausgewogen, und 10, 15, 25, 30, 20, bzw. 15 der Esterlösung (und wenn nötig Wasser bis 50 ccm) zugesetzt. Es wurde also die relative Quantität des Zuckers zum Salze ganz willkürlich variiert, selbst noch mehr als im vorgegangenen Falle (Ester).

In Tabelle 5 sind die Gefrierpunktserniedrigungen der Rohrzuckerlösungen angeführt [Konzentration durch Volumen (C_V), Gewicht (C_W) und Molenbruch (M. B.) ausgedrückt]. Der Bequemlichkeit wegen sind die Molekularerniedrigungen schon in Fig. 1 des ersten Abschnitts gezeichnet worden. Durch Extrapolation bis zur Konzentration = 0 erhält man den Wert 1·855, dagegen bei Äthylacetat 1·825. Auch von Abegg[1]) sind niedrige Werte für Esterlösungen gefunden worden, z. B. 1·80 für Methylformiat und 1·83 für Methylacetat.

Die Methoden der Berechnung sind diejenigen, welche schon dargelegt worden sind.

Tabelle 5.

%	Konzentration			Δ	$\frac{\Delta}{C_V}$
	C_V	C_W	M. B.		
5·388	0·1609	0·1674	0·002989	0·315	1·958
10·431	0·3179	0·3403	0·006094	0·655	2·060
15·070	0·4681	0·5185	0·009254	1·015	2·168
19·599	0·6205	0·7123	0·01267	1·425	2·296
24·059	0·7761	0·9256	0·01640	1·885	2·429
28·287	0·9291	1·1528	0·02034	2·403	2·586
32·699	1·0951	1·4200	0·02494	3·052	2·787
36·523	1·2436	1·6812	0·02940	3·702	2·977

In Tabelle 6 stehen die bei den Mischungen erhaltenen Messungen. Die in der vierten Spalte angeführten spezifischen Gewichte wurden bei Zimmertemperatur in Pyknometern von 45 ccm Inhalt bestimmt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 219 (1894).

Tabelle 6.

Salz	Prozent Salz	Prozent Zucker	Spez. Gew.	C_v Salz	C_v Zucker	Δ	Verhältnisse C_v	Verhältnisse C_w	Verhältnisse M. B.	Verhältnisse S
KCl	0·990	12·051	1·056	0·1402	0·3717	1·296	1·049	1·021	1·001	1·080
	1·612	19·159	1·091	0·2359	0·6108	2·311	1·082	0·998	1·008	1·143
	2·438	25·989	1·129	0·3690	0·8571	3·671	1·126	0·987	1·017	1·220
	3·107	23·101	1·120	0·4667	0·7562	3·680	1·154	0·983	1·014	1·180
	4·769	15·923	1·099	0·7030	0·5114	3·741	1·235	0·948	1·011	1·112
	6·513	8·379	1·078	0·9414	0·2639	3·862	1·327	0·949	1·017	1·055
KNO_3	1·220	12·228	1·057	0·1276	0·3777	1·244	1·034	0·992	1·000	1·064
	2·254	19·231	1·095	0·2442	0·6154	2·264	1·049	0·968	0·974	1·089
	3·398	25·954	1·135	0·3814	0·8606	3·514	1·075	0·953	0·969	1·139
	4·404	27·822	1·126	0·4904	0·7508	3·455	1·098	0·946	0·958	1·121
	6·636	15·883	1·112	0·7296	0·5159	3·341	1·143	0·926	0·935	1·080
	8·184	7·698	1·086	0·8788	0·2442	2·951	1·172	0·927	0·918	1·035
KBr	2·301	19·072	1·098	0·2123	0·6119	2·227	1·072	0·979	1·005	1·137
	3·503	25·809	1·141	0·3357	0·8601	3·548	1·106	0·973	1·006	1·202
	4·473	22·841	1·135	0·4264	0·7572	3·529	1·129	0·967	0·998	1·163
	6·877	15·490	1·120	0·6473	0·5070	3·526	1·185	0·932	0·971	1·094
	8·299	7·685	1·097	0·7646	0·2463	3·199	1·203	0·909	0·965	1·039
KJ	2·138	7·959	1·049	0·1350	0·2439	0·981	1·041	1·010	0·988	1·042
	3·550	18·520	1·107	0·2368	0·5992	2·268	1·060	0·959	0·967	1·100
	7·502	20·669	1·154	0·5213	0·6956	3·660	1·113	0·905	0·959	1·102
	10·012	15·555	1·152	0·6946	0·5235	3·760	1·152	0·850	0·965	1·073
	12·177	11·143	1·150	0·8434	0·3745	3·898	1·194	0·821	0·879	1·052
K_2SO_4	0·741	7·967	1·038	0·0441	0·2417	0·699	1·033	1·008	1·010	1·080
	1·310	15·420	1·075	0·0808	0·4843	1·446	1·032	0·978	0·989	1·095
	2·268	22·255	1·115	0·1451	0·7248	2·438	1·050	0·987	0·997	1·142
	3·300	18·551	1·107	0·2096	0·6000	2·321	1·072	0·978	0·982	1·114
	4·563	11·881	1·088	0·2848	0·3777	1·990	1·092	0·966	0·970	1·065
NaCl	0·741	8·194	1·038	0·1316	0·2487	0·990	1·066	1·036	1·022	1·070
	1·254	18·851	1·088	0·2336	0·5996	2·310	1·109	1·011	1·034	1·185
	1·898	25·794	1·126	0·3655	0·8484	3·729	1·162	1·023	1·057	1·276
	2·736	21·305	1·109	0·5191	0·6906	3·796	1·234	1·025	1·071	1·216
	3·661	16·351	1·096	0·6864	0·5238	3·884	1·321	1·046	1·106	1·158
	4·484	11·936	1·083	0·8308	0·3778	3·967	1·405	1·066	1·125	1·112
NaBr	1·479	7·908	1·044	0·1500	0·2412	1·046	1·075	1·031	1·019	1·068
	2·692	18·685	1·102	0·2882	0·6015	2·537	1·113	0·996	1·007	1·154
	4·063	25·278	1·146	0·4523	0·8463	4·096	1·182	0·999	1·043	1·243
	5·208	22·263	1·142	0·5780	0·7430	4·251	1·238	0·999	1·056	1·210
	6·770	14·690	1·121	0·7373	0·4810	3·994	1·313	0·985	1·078	1·126
	7·955	11·444	1·116	0·8628	0·3733	4·158	1·367	1·000	1·104	1·093
$NaNO_3$	1·019	7·916	1·039	0·1245	0·2403	0·928	1·050	1·073	1·017	1·057
	2·691	25·770	1·131	0·3580	0·8517	3·571	1·117	0·942	1·014	1·213
	3·539	22·565	1·123	0·4673	0·7403	3·574	1·150	0·996	1·015	1·176

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Salz	Prozent Salz	Prozent Zucker	Spez. Gew.	C_v Salz	C_v Zucker	Δ	Verhältnisse C_v	C_w	M. B.	S
$NaNO_3$	4·991	17·060	1·109	0·6507	0·5526	3·572	1·219	0·977	1·008	1·130
	6·583	11·030	1·093	0·8540	0·3523	3·599	1·259	0·993	0·996	1·071
$LiCl$	1·121	18·512	1·084	0·2866	0·5864	2·577	1·166	1·048	1·075	1·214
	1·788	25·395	1·119	0·4718	0·8305	4·372	1·284	1·085	1·141	1·343
	2·237	20·284	1·099	0·5800	0·6516	4·192	1·358	1·103	1·169	1·255
	2·695	13·715	1·073	0·6818	0·4299	3·862	1·432	1·123	1·200	1·157
	3·391	11·371	1·067	0·8534	0·3546	4·414	1·553	1·132	1·259	1·126
$MgOCl_2$	0·825	7·868	1·039	0·0900	0·2388	0·960	1·090	1·062	1·040	1·098
	1·480	18·340	1·090	0·1693	0·5840	2·350	1·151	1·046	1·069	1·241
	2·221	25·502	1·130	0·2637	0·8422	3·941	1·242	1·082	1·135	1·387
	2·922	22·312	1·122	0·3442	0·7316	4·094	1·323	1·099	1·182	1·321
	3·730	14·922	1·096	0·4290	0·4777	3·745	1·419	1·083	1·234	1·192
	4·473	11·515	1·087	0·5106	0·3658	3·957	1·540	1·135	1·319	1·148
$Mg(NO_3)_2$	1·116	7·866	1·040	0·0782	0·2391	0·868	1·050	1·054	1·021	1·066
	1·966	18·468	1·093	0·1449	0·5897	2·145	1·083	1·006	1·018	1·160
	2·951	25·292	1·133	0·2255	0·8375	3·503	1·149	1·016	1·055	1·284
	4·112	21·239	1·124	0·3116	0·6976	3·547	1·217	1·029	1·071	1·235
	5·467	16·500	1·114	0·4104	0·5368	3·623	1·303	1·015	1·101	1·174
	6·922	11·418	1·102	0·5143	0·3678	3·750	1·403	1·002	1·133	1·116
$BaBr_2$	2·256	7·851	1·053	0·0799	0·2415	0·886	1·033	1·000	1·006	1·041
	3·773	21·949	1·132	0·1437	0·7261	2·522	1·048	0·968	0·987	1·121
	5·703	24·809	1·168	0·2241	0·8467	3·409	1·087	0·955	0·988	1·167
	7·394	18·025	1·153	0·2868	0·6073	2·951	1·101	0·932	0·965	1·099
	10·402	15·616	1·175	0·4112	0·5363	3·460	1·152	0·884	0·953	1·087
	12·820	10·892	1·179	0·5086	0·3753	3·570	1·186	0·848	0·934	1·055
$Ba(NO_3)_2$	1·018	11·667	1·057	0·0412	0·3601	0·950	1·000	0·984	0·992	1·000
	1·959	18·707	1·096	0·0822	0·5993	1·744	1·015	0·974	0·977	1·055
	2·955	15·975	1·093	0·1236	0·5103	1·658	1·022	0·962	0·973	1·049
	4·027	8·723	1·071	0·1650	0·2730	1·219	1·024	0·973	0·973	1·020
$CuSO_4$	1·589	7·796	1·048	0·1043	0·2389	0·720	1·067	1·042	1·051	1·152
	2·828	15·399	1·096	0·1941	0·4930	1·550	1·096	1·055	1·062	1·283
	4·156	19·009	1·128	0·2938	0·6267	2·189	1·145	1·093	1·099	1·395
	5·808	17·531	1·141	0·4152	0·5847	2·341	1·221	1·138	1·150	1·402
	7·537	12·867	1·140	0·5383	0·4286	2·095	1·278	1·174	1·198	1·276
	9·585	10·823	1·156	0·6938	0·3655	2·238	1·392	1·257	1·270	1·253

Bei den meisten Messungen wurde die wohlbekannte Form mit Kapillare benutzt. Die Resultate sind weiter als bis zur dritten Dezimalstelle korrekt, doch genügt diese, da man annimmt, dass die Ziffern auch beim Gefrierpunkte gelten.

Alle Verhältnisse (auf C_V-Grundlage) sind in Fig. 4 gezeichnet, und

dabei ist vorausgesetzt, dass Salz die ganze Wirkung ausübt. Dass diese Voraussetzung nicht gilt, ist mit Sicherheit zu erwarten, da ein Blick auf die Mol.-Erniedrigung und Konz.-Kurve zeigt, dass die Zuckermoleküle bedeutend aufeinander wirken (die Tangente steigt stetig), also lässt sich vermuten, dass ein ähnlicher Einfluss derselben unbekannten Art auf die Salzmoleküle ausgeübt werden wird. Die Gegenseitigkeit der Wirkung ist aus demselben Grunde augenscheinlich, weil die Kurven der Salzerniedrigung (über gewissen Konzentrationen) in der Regel aufsteigen. Gegenwärtig kann man die relativen Wirkungen nicht schätzen, wenn aber die Wirkung des Zuckers mit der Natur des Salzes nicht stark variiert, so ist anzunehmen, dass die in Fig. 4 bezeichneten Kurven einen verhältnismässigen Ausdruck der Salzwirkungen geben. Auch sind die Ergebnisse auf der Annahme, dass der Zucker den ganzen Effekt verursacht, berechnet worden, und die entsprechenden Verhältnisse unter S in Tabelle 6 angeführt, und einige in Fig. 5 C gezeichnet. Was Fig. 4 betrifft, so kann man gleich sehen, dass alle Kurven, wie im Falle des Esters [$Mg(NO_3)_2$ und zum geringern Grade $MgCl_2$ und $LiCl$ ausgenommen] ungefähr geradlinig sind. Also sind Wirkung und Konzentration des Salzes ungefähr proportional.

Auch ist es zu bemerken, dass der erste Punkt oftmals oberhalb

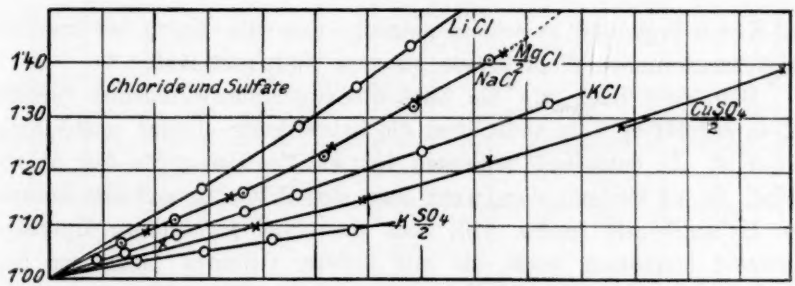


Fig. 4 A.

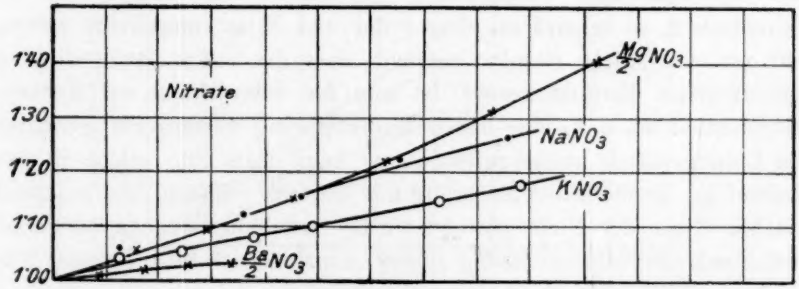


Fig. 4 B.

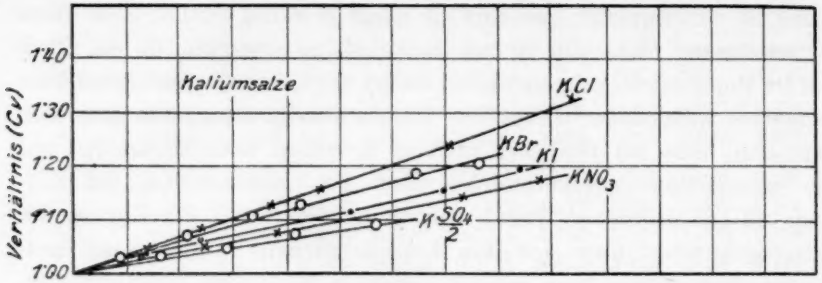


Fig. 4C.

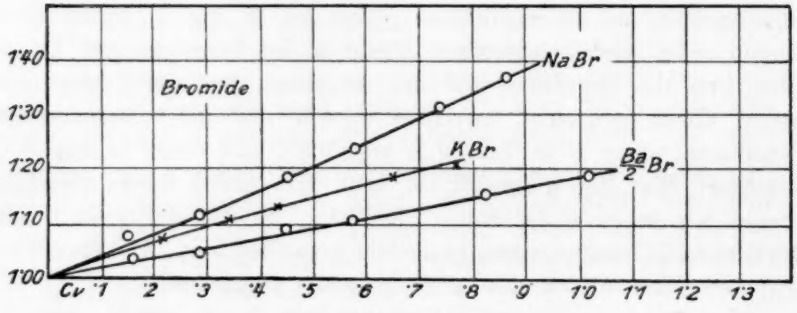


Fig. 4D.

der Kurve liegt, und es scheint möglich, dass die Kurve bei niedern Salzkonzentrationen nicht gerade bis zum Nullpunkt läuft.

Betrachtet man, wie die Zuckerkonzentration willkürlich variiert ist, so scheint es festgestellt, dass die Salzwirkung absolut unabhängig davon ist. Zu denselben Schlüssen führten die Messungen bei Äthylacetat. Es sei bemerkt, dass, wenn man eine Erklärung auf dem Grunde der Hydrattheorie finden will, man einen viel konstantern Hydratationsgrad annehmen muss, als aus andern Gründen bisher zu berechnen war.

Vergleicht man die Wirkung auf Zucker und Äthylacetat bei Kaliumsalzen, so scheint es, dass Jodid und Nitrat umgekehrt stehen, und das erstaunliche Resultat entsteht, dass das Sulfat den geringsten statt höchsten Einfluss ausübt. Ist nun die Salzwirkung auf Konzentrationszunahme, d. h. eine durch Hydratbildung verursachte Abnahme des Lösungsmittels zurückzuführen, so kann man eine solche in der Reihenfolge erscheinende Änderung nur dadurch erklären, dass in irgend welcher Weise der Nichtelektrolyt die Hydratbildungstendenz des Salzes beeinflusst. Zur Unterstützung dieser Annahme ist kein Beweis vorhanden, auch ist sie nicht sehr wahrscheinlich.

Die Reihenfolge der Alkalimetalle ist die der Atomgewichte, beim Lithium findet der grösste Einfluss statt; Natrium ist bei den Nitraten nicht mehr gleich Kalium, sondern liegt darüber. $MgCl_2$ und $NaCl$ sind nicht unterscheidbar, doch zeigt der letzte (nicht gezeichnete) Punkt dieses Salzes eine aufwärts gerichtete Tendenz der Kurve. Auch sind Natrium und Magnesium bei den geringern Konzentrationen identisch, oberhalb 0·5 aber übt dieses den grössern Einfluss aus. Die Reihenfolge der drei Bromide ist die gleiche wie beim Ester, doch sind die Kurven etwas weiter getrennt.

Alle diese Variationen unterstützen den aus den Kaliumsalzen gezogenen Schluss gegenüber der Hydrattheorie.

Fig. 5, A und B, stellt einige Ergebnisse der auf Gewicht, bzw. Molenbruch berechneten Messungen vor. Wie man sieht, können in diesen Fällen die Verhältnisse unter der Einheit liegen. Aus A ist es klar, dass die nach dem Gewicht des Lösungsmittels ausgeführte Berechnung wertlos ist, wenn das Verhältnis des Zuckers zur Salzlösung nicht konstant erhalten wurde. In diesem Falle ist die Unbrauchbarkeit deutlicher als beim Äthylacetat, da der Zucker ein grösseres Molekularvolumen hat, und seine Konzentration stärker variiert wurde. Nach dem

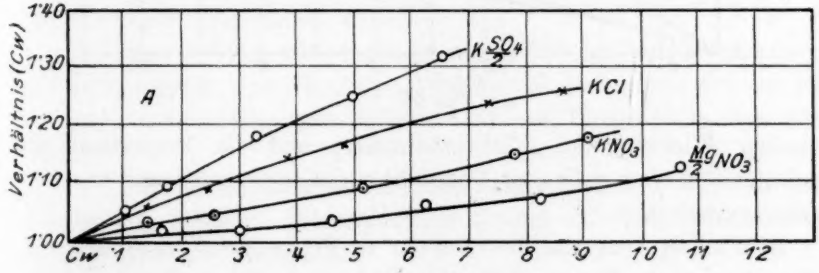


Fig. 5A.

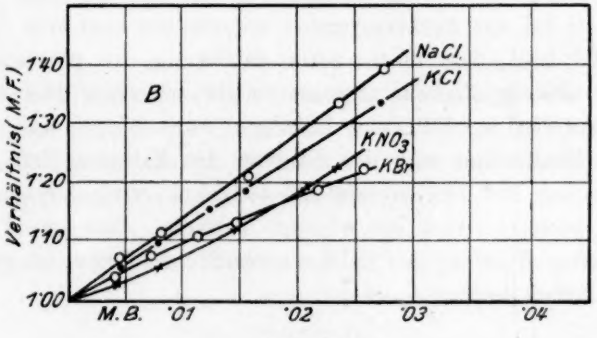


Fig. 5B.

Molenbruch berechnet, sind die Resultate minder konsequent als die in Fig. 4, und nur fünf Kurven [u. a. merkwürdigerweise $Mg(NO_3)_2$ und $LiCl$] sind ungefähr geradlinig. Vielleicht ist dies der Unsicherheit des Dissociationsgrades zuzuschreiben. Im ganzen sprechen die hierher gehörenden Ergebnisse zugunsten der Volumberechnung; doch steht der Molenbruch nicht weit zurück.

Die Kurven in Fig. 5C (worin angenommen wird, dass die Wirkung vollständig vom Zucker herrührt) zeigen die Unabhängigkeit

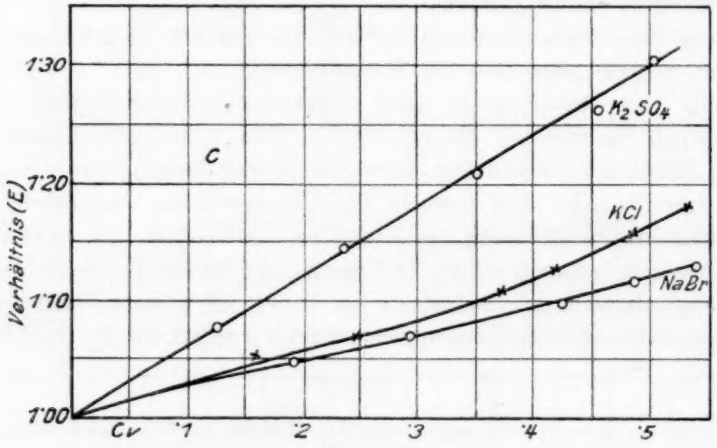


Fig. 5C.

zwischen Wirkung und Salzkonzentration, und die Proportionalität wenigstens in den geringern Konzentrationen zwischen jener und der Zuckerkonzentration.

Interpoliert man aus den Kurven in Fig. 4 die Verhältnisse für 0·25 und 0·5 äquiv. N., so erhält man die folgende Tabelle 7, vgl. S. 563.

Aus einer Vergleichung zwischen diesen Ziffern und den von Arrhenius[1]) bei der Zuckerinversion mitgeteilten lässt sich nicht viel herleiten. Er fand, dass in 0·4-norm. Salzlösung die prozentuale Zunahme der Geschwindigkeitskonstante immer zwischen 24·4 und 26·9 bei den Chloriden des Natriums, Lithiums, Ammoniums, Kaliums, Calciums und Magnesiums und den Nitraten des Kaliums, Natriums und Ammoniums lag. Bei dem Bromid und Jodkalium wird aber ein höherer Wert, 35·5, erreicht. Aber die wichtige Tatsache, dass eine Proportionalität zwischen Wirkung und Salzkonzentration zu finden ist, geht auch aus dieser Arbeit hervor.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 240 (1889).

Tabelle 7.

Salz	Verhältnisse 0·25	0·5
$Ba(NO_3)_2$	1·02	—
K_2SO_4	1·045	1·085
$BaBr_2$	1·045	1·09
KNO_3	1·045	1·095
KJ	1·06	1·11
$CuSO_4$	1·07	1·13
KBr	1·08	1·15
$NaNO_3$	1·08	1·16
$Mg(NO_3)_2$	1·08	1·165
KCl	1·085	1·17
$NaBr$	1·115	1·205
$NaCl$	1·11	1·23
$MgCl_2$	1·11	1·23
$LiCl$	1·145	1·305

Zusammenfassung.

Aus vorerwähnten Resultaten sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Dass die Salz-(Ester-)Wirkung, wie bei den Esterlösungen, bei nahe immer von der Konzentration des Esters (Salzes) unabhängig und seiner eigenen proportional ist.

2. Dieser Schluss trifft nicht genau zu bei den stärkern Lösungen des $LiCl$, $MgCl_2$ und $Mg(NO_3)_2$, welche scharfsteigende Kurven von Gefrierpunktserniedrigungen zeigen. Doch ist Brombarium eine Ausnahme.

3. Dass die Reihenfolge der Salze anders ist beim Zucker als beim Äthylacetat, steht im Widerspruch mit einer auf eine Hydrattheorie allein gegründete Erklärung.

4. Zwischen den Wirkungen auf den Gefrierpunkt und auf die Geschwindigkeitskonstante bei der Inversion ist keine deutliche Beziehung vorhanden.

Die Ausführung dieser Untersuchung geschah im Nobelinstitut für physikalische Chemie zu Stockholm. Dem Herrn Direktor Professor Svante Arrhenius bin ich für seine Anregung und sein fortwährendes Interesse zum grössten Dank verpflichtet.

Stockholm, Nobelinstitut, 1911.

Über das Ausfällen von Arsentrisulfidsol durch Salze der seltenen Erden.

Von

H. Freundlich und H. Schucht.

(Eingegangen am 27. 6. 12.)

Bei der Ausfällung negativer Suspensionskolloide durch Elektrolyte kommt es bekanntlich wesentlich auf die Wertigkeit des Kations an. Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei den unedlen Metallen: die Fällungskonzentration ist bei ein-, zwei- und dreiwertigen Metallen ausserordentlich verschieden, es wirken aber gleichwertige Metalle in äquimolarer Konzentration ungefähr gleich stark. Die nachfolgende Tabelle, die Messungen Freundlichs[1]) an einem (negativen) Arsentrisulfidsol entnommen ist, beleuchtet dies Verhalten. Die Fällungskonzentration γ ist diejenige Salzkonzentration in der Lösung nach dem Vermischen von Sol und Elektrolytlösung, die gerade in zwei Stunden bei mehrfachem Umschütteln völlig ausflockt, und zwar wurden stets 10 ccm Sol mit 1 ccm Elektrolytlösung vermengt.

Tabelle 1.

As_2S_3-Sol mit 1·857 g i. L.

Elektrolyt	γ (Millimol i. L.)	Elektrolyt	γ (Millimol i. L.)
$LiCl$	58	$CaCl_2$	0·65
$NaCl$	51	$Sr(NO_3)_2$	0·67
KNO_3	50	$BaCl_2$	0·69
KCl	50	$ZnSO_4$	0·81
$\frac{K_2SO_4}{2}$	66	$UO_2(NO_3)_2$	0·64
$BaCl_2$	0·67	$AlCl_3$	0·093
$MgCl_2$	0·72	$Al(NO_3)_3$	0·095
$MgSO_4$	0·81	$\frac{Ce_2(SO_4)_3}{2}$	0·092

Es schien nun entschieden von Interesse, einige Salze der seltenen Erden zu untersuchen, ob sie alle, wie man erwarten sollte, als Salze

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129 (1903); **73**, 385 (1910).

mit dreiwertigem Kation unter den gleichen Versuchsbedingungen einen Fällungswert von etwa 0·09 geben. An der Dreiwertigkeit der Metalle der seltenen Erden wird ja kaum mehr gezweifelt. Es gelingt aber auf diesem Wege, sie sehr rasch und mit kleinen Mengen nachzuweisen.

Herr Prof. Urbain-Paris, Herr Prof. Giesel-Braunschweig und Herr Dr. Przibylla-Vienenburg waren so liebenswürdig, uns eine Reihe Präparate zu überlassen, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle bestens danken möchten. Es waren die nachfolgenden:

Yttriumoxyd (Przibylla, erhalten von Prof. Giesel),
Neodymammoniumnitrat (Przibylla),
Praseodymammoniumnitrat (Przibylla),
Samariumoxyd (ein Präparat von Urbain, eins von Przibylla),
Europiumoxyd (ein Präparat von Demarçay, erhalten von Prof. Giesel),
Gadoliniumoxyd (Urbain),
Dysprosiumoxyd (Urbain),
Erbiumoxalat (Przibylla, erhalten von Prof. Giesel).

Das Arsentrisulfidsol wurde in der bekannten Weise durch Einfliessenlassen einer As_2O_3-Lösung in Schwefelwasserstoffwasser und Entfernen des überschüssigen H_2S durch Wasserstoff hergestellt. Es wurden im Laufe der Untersuchung drei Sole verwendet, von denen das eine 2·775 g, das zweite 3·74 g, das dritte 2·10 g i. L. enthielt.

Was das Bereiten der Elektrolytlösungen anbetrifft, so wurden Neodym- und Praseodymammoniumnitrat in Wasser gelöst, die getrockneten Oxyde wurden in verdünnten Säuren eventuell unter Erwärmen aufgenommen; das Erbiumoxalat wurde durch Glühen erst in Oxyd verwandelt.

Die Fällungsversuche wurden, wie früher auch, in der Weise vorgenommen, dass zu 10 ccm des Sols 1 ccm der Elektrolytlösung unter kräftigem Umschütteln zugesetzt wurde; das Gemisch blieb bei Zimmertemperatur zwei Stunden stehen und wurde dann von neuem umgeschüttelt. Es wurde dann beobachtet, ob sich nun das Arsentrisulfid völlig absetzt, oder ob etwas davon in kolloider Form gelöst bleibt. Die Konzentration des Elektrolyten wurde so lange variiert, bis zwei Lösungen gefunden worden waren, von denen die eine völlig flockte, die andere nicht. Der Mittelwert aus beiden ist die Fällungskonzentration γ.

Man braucht zu diesen Versuchen sehr kleine Mengen verdünnter Elektrolytlösungen. Da uns die Salze der seltenen Erden zum Teil auch in recht kleinen Mengen zur Verfügung standen, so war es zweck-

mässig, nur wenig Lösung herzustellen. Wir benutzten ein nachgeeichtes 10 ccm-Kölbchen und wogen die Elektrolyte auf einer Nernstschen Mikrowage ab. Es liess sich so erreichen, dass man nicht viel mehr als 2 Milligramm von den Oxyden verbrauchte.

Das Verdünnen der ursprünglichen Elektrolytlösung wurde dann in der Weise vorgenommen, dass man zu 1 ccm derselben aus einer in $^1/_{100}$ ccm geteilten Bürette 1, 2 ... Zehntel ccm zufliessen liess.

Um diese Versuche mit frühern vergleichen zu können, musste das Sol geeicht werden, und zwar wurde dazu der Fällungswert mit Aluminiumsulfat bestimmt; dies war ein Kahlbaumsches Präparat, das der eine von uns (Freundlich) früher analysiert hatte.

Dies Eichen musste im Laufe der Versuche mehrfach vorgenommen werden, denn das Sol änderte sich etwas mit der Zeit, und dabei änderte sich der Fällungswert des Aluminiumsulfats, und zwar gleichförmig von 0·090 Millimol auf 0·064 in etwa vier Wochen. Die γ-Werte der Tabelle 2 sind auf einen mittlern Wert von 0·075 umgerechnet.

Wie erwähnt, wurden die Oxyde in verdünnten Säuren gelöst, und zwar wurde nicht die genau äquivalente Menge, sondern etwas mehr genommen. Um zu prüfen, ob dieser Säureüberschuss den Fällungswert nicht merkbar verändert, wurde ein Fällungsversuch mit einer Aluminiumsulfatlösung angestellt, der ein fünffacher grösserer Überschuss von H_2SO_4 zugesetzt worden war, als wie er sonst beim Auflösen der Oxyde angewandt wurde. Es ergab sich ein Fällungswert von 0·068, während aus der Eichungskurve einer von 0·069 folgte.

Da ferner Neodym- und Praseodymammoniumnitrat benutzt wurden, galt es, nachzusehen, wie weit die Gegenwart des einwertigen Kations etwas ausmacht. Es wurde deshalb Alaun zum Vergleich herangezogen: dieser ergab einen Fällungswert von 0·082, während sich 0·083 aus der Eichungskurve ableitete.

Die nachfolgende Tabelle 2 enthält alle gemessenen γ-Werte — in der erwähnten Weise auf einen Fällungswert von 0·075 für Aluminiumsulfat bezogen; es sind auch einige Messungen darunter, die erst später näher erörtert werden sollen.

Wie man sieht, verhalten sich die Salze der seltenen Erden ganz so, wie es ihrer Dreiwertigkeit entspricht, und wirken in äquimolarer Menge ebenso stark wie Aluminiumsalze. Ob man aus dem etwas abweichenden Wert für Europium Folgerungen ziehen darf, scheint fraglich.

Das Samarium gibt nun auch Verbindungen, in denen es zweiwertig ist. Es war der Mühe wert, einmal mit $SmCl_2$ Fällungsversuche

Tabelle 2.

Arsentrisulfidsol mit 2·775 g i. L.

Elektrolyt	γ (Millimol i. L.)	Elektrolyt	γ (Millimol i. L.)
KCl	75	$SmCl_3$	0·083
		$EuCl_3$	0·092
$Sr(NO_3)_2$	0·54	$GdCl_3$	0·080
Xanthokobaltsulfat	0·55	$DyCl_3$	0·086
Purpureokobaltchlorid	0·55	$ErCl_3$	0·064
		$In(NO_3)_3$	0·082
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0·075	Luteokobaltchlorid	0·082
$AlK(SO_4)_2$	0·075	Roseokobaltchlorid	0·120
YCl_3	0·073		
$Ce(NO_3)_3$[1])	0·075		
Neodymammoniumnitrat	0·080		
Praseodymammoniumnitrat	0·079		

anzustellen, da bisher noch in keinem Fall mit Salzen eines Metalls mit verschiedenen Wertigkeitsstufen derartige Messungen ausgeführt worden sind. Eisen und Chrom, an die man zunächst dachte, versagen, da sie in der dreiwertigen Stufe zu stark hydrolysiert sind und daher nicht denselben Fällungswert geben wie die dreiwertigen Metalle. Beim Samarium war zu befürchten, dass vielleicht die zweiwertige Stufe allzu unbeständig sein würde. Dies war nun auch leider der Fall: die Reduktion des $SmCl_3$ gelang nach der Vorschrift von Matignon und Cazes[2]) sehr glatt; aber das dunkelbraune $SmCl_2$ entwickelte auch in 0° kaltem Wasser, nachdem es sich kaum zu einer schokoladenbraunen Lösung gelöst hatte, lebhaft Wasserstoff und trübte sich von gebildetem Sm_2O_3. Da ein Umsatz von wenig über 10 % genügte, um den Fällungswert von $SmCl_3$ zu erreichen, so war es nicht erstaunlich, dass die Fällung des As_2S_3-Sols wie bei einem dreiwertigen Metall verlief.

Es wurde ein Versuch mit Indium angestellt. Dazu wurde eine kleine Probe Indiummetall von einem Stück, das der Entdecker Richter dem Chemischen Laboratorium der Braunschweiger Technischen Hochschule geschenkt hatte, in verdünnter Salpetersäure gelöst. Tabelle 2 zeigt, dass es sich völlig so verhält, wie nach seiner Dreiwertigkeit zu erwarten ist.

Noch nach einer andern Richtung hin wurde diese Untersuchung erweitert: es liegt nahe, Kobaltiaksalze[3]) zum Vergleich heranzuziehen,

[1]) Präparat von Drossbach.

[2]) Compt. rend. **142**, 83 (1906).

[3]) Präparate von H. König & Co., Leipzig-Plagwitz.

bei denen vor allem zwei- und dreiwertige in Frage kommen. Es wurden Versuche angestellt mit:

Purpureokobaltchlorid $\{Co(NH_3)_5Cl\}Cl_2$,
Xanthokobaltsulfat $\{Co(NH_3)_5NO_2\}SO_4$,
Luteokobaltchlorid $\{Co(NH_3)_6\}Cl_3$ und
Roseokobaltchlorid $\{Co(NH_3)_5OH_2\}Cl_3$;

die beiden ersten haben zweiwertige, die beiden letzten dreiwertige Kationen. Da diese Kationen mit Hydroxylion starke Basen geben, ihre Sulfide nicht schwer löslich sind, so war zu erwarten, dass sie sich ihrem Fällungswert nach ganz den γ-Werten für die Salze mit zweiwertigem, bzw. dreiwertigem Leichtmetall anschliessen würden.

Bei diesen Versuchen musste aber durchaus auf die Beständigkeit dieser Salze Rücksicht genommen werden. Das As_2S_3-Sol enthält stets etwas H_2S, und dieser reagiert unter Umständen mit dem Kobaltiaksalz unter Bildung von CoS. Dies gilt nach den Angaben der Literatur[1]) vor allem vom Purpureo- und Xanthosalz. Auch wir fanden, dass beim Fällen des As_2S_3-Sols mit Lösungen dieser Salze — alle Lösungen wurden in der Kälte bereitet — nach einiger Zeit die As_2S_3-Flocken sich dunkel und schliesslich schwarzbraun färbten, offenbar vom gebildeten CoS. Das Luteosalz wird als überaus beständig beschrieben[2]), und dem entsprach es auch, dass bei der Fällung nicht die geringste Schwärzung der Flocken beobachtet wurde. Beim Roseosalz wurde erst nach etwa zwei Stunden ein geringes Dunkelwerden bemerkt. Übrigens verhielten sich die erwähnten Salze auch beim Versetzen mit H_2S-Wasser in der beschriebenen Weise.

Wir fanden nun, dass zunächst beim Purpureosalz dieses Schwarzwerden der As_2S_3-Flocken eine lichtempfindliche Reaktion ist. Es fiel uns auf, dass die Schwärzung immer an der dem Fenster zugekehrten Seite des Glases vor sich ging, und es stellte sich in der Tat heraus, dass die mit der neutralen Purpureosalzlösung gefällten Flocken zehn bis zwölf Stunden lang im Dunkeln rein gelb blieben, auch beim Erwärmen bis 30—40°, während im Licht die Bräunung schon nach 10—15′ deutlich, nach einer Stunde intensiv war. Taucht man einen Streifen Filtrierpapier erst in das As_2S_3-Sol, dann in die Purpureosalzlösung, und schützt es zum Teil vor dem Licht, so ist der belichtete

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie III, 483, bzw. 496 (1875). (Bearbeiter: Jörgensen).

[2]) Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch d. anorg. Chemie V, 1, 308 (1909). (Bearbeiter: Pfeiffer).

Teil nach 10—15′ unverkennbar braun[1]). Möglicherweise ist es von Interesse, diesen lichtempfindlichen Vorgang näher zu verfolgen. Das Xanthosalz verhielt sich ähnlich. —

Nun kommt aber beim Purpureo- und Roseosalz noch ein anderer Faktor in Betracht. Nach neuern Untersuchungen von Lamb und Marden[2]) und von Pers[3]) besteht ein Gleichgewicht zwischen beiden nach der Gleichung:

$$\{Co(NH_3)_5\,Cl\}\,Cl_2 + H_2O \rightleftarrows \{Co(NH_3)_5OH_2\}\,Cl_3,$$

Diese Messungen sind bei 70, bzw. 100° ausgeführt worden; man kann aber aus ihnen abschätzen, dass bei Zimmertemperatur etwa 85—90 % des Purpureosalzes im Gleichgewicht in Roseosalz umgewandelt sind. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist nach Lamb und Marden bei 25° klein, in zwei Tagen etwa 30 % Umsatz.

Da es sich um die Umwandlung eines zweiwertigen Kations in ein dreiwertiges handelt, so muss sich dieser Vorgang an den Fällungswerten erkennen lassen. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Eine frisch hergestellte neutrale Purpureochloridlösung gab einen Fällungswert von 0·36 (etwas niedriger als die übrigen zweiwertigen Kationen, siehe Tabelle 2); der Wert war am nächsten Tage auf 0·30 gesunken und sank weiter. Allerdings wurde in wenigen Tagen an der Trübung der Lösung ihre Zersetzung merkbar, es konnte daher der Gleichgewichtswert, den man nach Lamb und Marden schätzungsweise etwa in acht Tagen erreichen sollte, nicht erreicht werden.

Um diese durch die Zersetzung bedingte Störung zu vermeiden, wurde ein Versuch unter Bedingungen ausgeführt, die ganz den von Lamb und Marden entsprachen. Diese Autoren fanden, dass bei 70° die Zersetzung in schwach saurer Lösung erst in 10—12 Stunden merklich wird, während man schon nach vier Stunden dem Gleichgewicht, das bei 30 % Purpureosalz liegt, sehr nahe ist. Es wurde eine 0·0093-molare Lösung von Purpureosalz in 0·02-molarer Salzsäure kalt bereitet. Der Fällungswert war 0·55. Die Lösung wurde dann vier Stunden lang im Wasserbad auf 68° erhitzt. Nach dem Abkühlen ergab sich

[1]) Eine neutrale Purpureokobaltchloridlösung ist selbst nach einigen qualitativen Versuchen lichtempfindlich: sie verfärbt sich im hellen Sonnenlicht und setzt braune Flocken ab. Es ist dieselbe Verfärbung und Flockenbildung, die man bekommt, wenn man die Lösung einige Zeit erhitzt. Nach einer vorläufigen Durchsicht der Literatur fanden wir nur beim Merkurijodiddoppelsalz des Purpureokobaltjodids $\{Co(NH_3)_5\,Cl\}\,J_2$, $2\,HgJ_2$ die Angabe deutlicher Lichtempfindlichkeit [Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie **18**, 228 (1878)].

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **33**, 1873 (1911).

[3]) Compt. rend. **153**, 673 (1911).

ein Fällungswert von 0·106. Ob die noch bestehende Abweichung vom normalen Wert für dreiwertige Kationen (etwa 0·08) auf die Gegenwart des noch vorhandenen Purpureosalzes zu schieben ist, oder ob dessen Gegenwart nichts mehr ausmacht, und man den Fällungswert nur auf den Gehalt der Lösung am Roseosalz berechnen muss — es würde sich dann in auffallender Übereinstimmung ein Fällungswert von 0·077 ergeben — dies alles müssen weitere Versuche lehren. Zur Vorsicht mahnt die Tatsache, dass eine neutrale, frisch aus festem Roseosalz hergestellte Lösung einen Fällungswert von 0·103, eine andere, die gleichfalls 0·02-molar bezüglich der Salzsäure war, einen von 0·125 gab; beide Male also einen etwas höhern Wert als die dreiwertigen Kationen sonst ergeben.

Nach diesen Versuchen dürfte man also sehr wohl imstande sein, die Geschwindigkeit der Umwandlung von Purpureosalz in Roseosalz mit Hilfe der Fällungswerte zu verfolgen, sobald festgestellt ist, wie der Fällungswert bei Gemischen der beiden Salze von ihren Konzentrationen abhängt.

Die in der Tabelle 2 aufgenommenen Werte für die beiden Salze sind die in saurer Lösung gewonnenen Fällungswerte. Die Versuche mit den Kobaltiaksalzen wurden mit den andern Solen (Gehalt 3·74, bzw. 2·10 g i. L.) ausgeführt und gemäss der Eichung auf das erste Sol umgerechnet.

Als die Versuche mit den seltenen Erden schon weit gediehen waren, wurden wir auf Arbeiten von Mines[1]) aufmerksam, die sich in vielen Punkten mit den unserigen berühren. Mines hat den Einfluss von Salzen in physiologischer Hinsicht untersucht, vor allem ihre Fähigkeit, das Froschherz zum Stillstand zu bringen, und fand dabei, dass die Salze der seltenen Erden in sehr kleinen Konzentrationen dazu befähigt sind, während Salze zweiwertiger Metalle — soweit sie nicht andere spezifische Wirkungen ausüben — viel grösserer Konzentrationen bedürfen. Er vergleicht damit die fällende Wirkung auf eine Reihe von Solen, ferner ihren Einfluss auf elektrokinetische Vorgänge und auf Adsorptionserscheinungen. Die Versuche sind allerdings nur halbquantitativ, es wurde nur die Grössenordnung der wirksamen Konzentration bestimmt. Bemerkenswert ist, dass bei den physiologischen Versuchen, die zum Vergleich herangezogenen Kobaltiaksalze viel schwächer wirkten, ebenso bei einigen Flockungs- und Adsorptionsvorgängen, vor allem denen, bei welchen irgendwie organische Stoffe in Betracht kamen, während bei der Fällung einiger Suspensionskolloide in Übereinstimmung

[1]) Journ. of Physiol. **40**, 327 (1910); **42**, 309 (1911); Kolloidchem. Beihefte **3**, 191 (1912).

mit unsern Versuchen Kobaltiaksalze und Salze der seltenen Erden sich gleichartig verhielten.

Zum Schluss könnte man nun fragen: Lässt sich eine derartige Methode, bei der mit so sehr kleinen Mengen gearbeitet wird, nicht dazu verwenden, etwa die Wertigkeit radioaktiver Elemente, soweit sie Metalle sind, festzustellen? Die Art und Weise, wie man bisher dies festzustellen gesucht hat, muss als recht unsicher bezeichnet werden; meist schliesst man daraus, dass das betreffende radioaktive Element von einem bekannten Element mitgerissen wird und sich Reagenzien gegenüber ähnlich verhält, dass es den gleichen chemischen Charakter und dieselbe Wertigkeit besitzt[1]); man betrachtet z. B. das Radiothorium als vierwertig, weil es in seinem Verhalten, was Fällbarkeit, Lösbarkeit usw. anbelangt, weitgehend dem Thorium entspricht. Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, wie wenig verlässlich dies ist. Das „Mitreissen" kann entweder durch Isomorphie bedingt sein, die nur einen sehr zweifelhaften Schluss auf die Wertigkeit zulässt, oder durch Adsorption, die keinen derartigen Schluss erlaubt.

Es ergibt sich nun, dass man die Bestimmung des γ-Werts eines Elektrolyten kaum so wird verfeinern können, dass man weniger als 0·1 mg vom fällenden Elektrolyten braucht; und so viel wird man von den radioaktiven Zerfallsprodukten kaum, auch bei denen, die eine weitere Ausarbeitung der Gewinnungmethoden gestatten, in die Hand bekommen können. Aber die eng mit der Kolloidfällung verknüpfte Beeinflussung der Elektroosmose durch Elektrolyte bietet vielleicht die Möglichkeit, hier weiter zu gelangen. Bei der Form, wie sie v. Elissafoff[2]) an einer einzelnen Glaskapillaren ausgearbeitet hat, sind sehr viel kleinere Konzentrationen wirksam — von den dreiwertigen Kationen braucht man Konzentrationen von 0·003 bis 0·01 Millimol i. L. —, und ausserdem benötigt man geringere Flüssigkeitsvolumina. Man könnte hier wohl mit Mengen von 0·001 bis 0·01 mg Elektrolyt auskommen. Es sollen demnächst derartige Versuche nach der Methode von v. Elissafoff an radioaktiven Stoffen ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Flockung des As_2S_3-Sols durch Salze der seltenen Erden, des Indiums und einiger Kobaltiakbasen untersucht.

2. Die Fällungskonzentration ist (in Millimolen gerechnet) bei den seltenen Erden, dem Indium und den dreiwertigen Kobaltiaksalzen der

[1]) Soddy, The chemistry of the radio-elements, London 1911.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 385 (1912).

des Aluminiums gleich; es beweist dies die Dreiwertigkeit der untersuchten Erden einerseits und bestätigt ferner die Regel, dass gleichwertige Kationen anderer Metalle in äquimolarer Konzentration gleich stark flockend wirken.

3. Die Umwandlung des Purpureokobaltchlorids (zweiwertiges Kation) in Roseokobaltchlorid (dreiwertiges Kation) lässt sich an der zeitlichen Änderung des Fällungswerts verfolgen.

4. Mit Xanthokobaltsulfat und Purpureokobaltchlorid gefällte As_2S_3-Flocken färben sich mit der Zeit schwarz (wahrscheinlich Bildung von CoS); die Reaktion ist lichtempfindlich.

5. Es wird darauf hingewiesen, dass die mit sehr kleinen Stoffmengen ausführbare Methode der Kolloidfällung sich kaum so verfeinern lässt, dass man mit ihr die Wertigkeit radioaktiver Zerfallsprodukte messen kann; wohl aber dürfte dies möglich sein, wenn man unter geeigneten Bedingungen den Einfluss der radioaktiven Elemente auf die Elektroosmose verfolgt, welch letztere ja eng mit der Kolloidfällung verknüpft ist.

Braunschweig, Phys.-chem. Institut d. H. Technischen Hochschule.

Über Kationkatalyse.

(II. Mitteilung[1].)

Von

Bror Holmberg.

(Eingegangen am 20. 6. 12.)

I. Versuche mit α,β-Dibrompropionsäure.

1. Allgemeines.

Gemäss W. Lossen und E. Kowski[2]) entstehen bei der Einwirkung von Wasser oder Natronlauge auf α,β-Dibrompropionsäure α-Bromacrylsäure, Glycerinsäure und unter Umständen auch kleine Mengen Brenztraubensäure. Die Entstehung der Glycerinsäure setzt aber voraus, dass eine Bromoxypropionsäure als Zwischenprodukt gebildet wird, und aus einer solchen Säure sollte auch die einfachste Glycidsäure entstehen können. Man sollte daher erwarten, dass die alkalische Zersetzung der α,β-Dibrompropionsäure keinem einfachen Zeitgesetz folgt, aber wie ich schon mehrmals zu beobachten Gelegenheit hatte, verlaufen bei verwandten Säuren Halogenwasserstoffabspaltungen unter Bildung ungesättigter Verbindungen gewöhnlich sehr viel schneller als Substitutionen des Halogens durch Hydroxyl, und es schien mir daher wahrscheinlich, dass beim Arbeiten in verdünnten Lösungen hier die α-Bromacrylsäurebildung die Hauptreaktion sein würde. Die kinetischen Versuche bestätigten diese Vermutung vollständig, denn in allen gemessenen Serien wurden tadellose Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung erhalten, und die zeitlich verfolgte Reaktion ist also die folgende gewesen:

$$O\overline{C}OCHBrCH_2Br + \overline{OH} = O\overline{C}\overline{O}CBr : CH_2 + \overline{Br} + H_2O.$$

Ähnlich wie bei der Racemdibrombernsteinsäure machte ich Versuche mit Natron, Kali, Kalk und Baryt, und auch einige Versuche mit extra zugesetzten Neutralsalzen der in Frage stehenden Base und mit gemischten Basen wurden angestellt. Die Messungen haben ergeben, dass auch bei der alkalischen Zersetzung der α,β-Dibrompropionsäure

[1]) I. Mitteilung, Versuche mit den Racemdibrom- und Isodichlorbernsteinsäuren enthaltend, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912).

[2]) Lieb. Ann. **342**, 135 (1905).

Kationkatalyse zu finden ist, aber in geringerm Grad als bei der Racemdibrombernsteinsäure. Dies äussert sich sowohl darin, dass der Exponent d der Gleichung $C = C_M \cdot [M']^d$ hier nur $= {}^1/_8$ ist, wie auch darin, dass die Katalysekonstanten C_M der verschiedenen Kationen verhältnismässig wenig verschieden sind. Schon hier möchte ich bemerken, dass dies sowohl mit konstitutiven wie mit konfigurativen Verhältnissen in Zusammenhang gesetzt werden kann. In der Racemdibrombernsteinsäure befindet sich nämlich das austretende Brom in α-Stellung zu der einen und in β-Stellung zu der andern Carboxylgruppe, während das reagierende Brom der α,β-Dibrompropionsäure nur eine β-Stellung innehat. Ferner entsteht aus der erstgenannten Säure Bromfumarsäure, und es ist augenscheinlich, dass wenn wir der Bromfumarsäure die durch ihren Namen bezeichnete Konfiguration zuerteilen, so kann die Bildung dieser Säure aus der Racemdibrombernsteinsäure nur unter Überwindung einer beträchtlichen sterischen Hinderung vor sich gehen. Wenn aber die α-Bromacrylsäure aus der α,β-Dibrompropionsäure entsteht, so braucht man dabei keine erhebliche Drehung der Kohlenstoffatome oder Platzwechsel der zurückbleibenden Radikale vorauszusetzen[1]).

2. Präparat, Methodik usw.

Die verwendete α,β-Dibrompropionsäure wurde von Kahlbaum bezogen und durch Destillation im Vakuum gereinigt. $K_{16} = 141—141{\cdot}5°$. Die Säure ging als eine farblose, dickflüssige Flüssigkeit über, welche in der Vorlage zu einer blendend weissen, harten, grobkristallinischen Masse erstarrte. Schmelzpunkt 66·5 bis 67° (unkorr.). Diese reine Säure war nicht hygroskopisch.

0·2820 g Säure verbrauchten beim Titrieren 11·31 ccm 0·1078-norm. Baryt.

Äquivalentgewicht ber. 231·9 — gef. 231·3.

Die Messungen wurden in ganz derselben Weise wie bei der Racemdibrombernsteinsäure ausgeführt. Die α,β-Dibrompropionsäure löste sich so schnell in den alkalischen Lösungen, dass auch nur eine Minute

[1]) In Svensk Kemisk Tidskrift **24**, Nr. 5 (1912) habe ich einen Versuch gemacht, durch Verallgemeinerung des Begriffs der sterischen Hinderung ionenkatalytische und stereochemische Phänomene unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen. Es konnte zwar verlockend genug sein, zu versuchen, die da gemachten Ansätze eingehender zu entwickeln, aber wie schon die im letzten Kapitel dieser Abhandlung mitgeteilten Messungen an α-Brombuttersäure sowohl als viele Erscheinungen der dynamischen Stereochemie zeigen, muss man bei jedem Tritt darauf bereit sein, auf unerwartete Verhältnisse zu stossen, und man kann daher kaum vorsichtig genug sein, wenn es gilt, hier allgemein gültige Sätze aufzustellen.

dauernde Versuche angestellt werden konnten. Bei allen in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen war die Temperatur 25·0°. — Die Buchstaben haben dieselbe oder eine analoge Bedeutung wie in der ersten Mitteilung.

Da ich bei einigen halogensubstituierten Säuren gefunden habe, dass die Halogenionkonzentration schneller wächst, als die Hydroxylionkonzentration abnimmt, folgte ich in einer Serie der Reaktion sowohl alkalimetrisch wie argentometrisch. Nach Unterbrechen der Reaktion mit Salpetersäure und Zurücktitrieren mit 0·135 65-norm. Natron wurde die Lösung mit ein paar Tropfen kohlensäurehaltigem Wasser entfärbt und dann mit 0·0994-norm. Silbernitrat und Kaliumchromat titriert. Wie Tabelle 1 zeigt, gehen hier Bromionproduktion und Alkaliverbrauch gleich schnell.

Tabelle 1.

ccm Natron	ccm Silbernitrat	$x_{alk.}$	$x_{arg.}$
1·84	2·38	0·236 Millimol	0·237 Millimol
3·07	4·14	0·416 „	0·412 „
4·40	5·98	0·597 „	0·595 „
5·24	7·14	0·711 „	0·710 „

In jedem Versuche wurde mit 0·862 Millimol Substanz eingegangen.

3. Messungen mit Natron.

Tabelle 2.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 20·54 ccm 0·104 96-norm. Natron und 60·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}013\,38$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}026\,76$.

t	x	$a - x$	C
3	0·00317	0·01021	7·74
7	0·00559	0·00779	7·66
15	0·00811	0·00527	7·67
30	0·01016	0·00322	7·86
			$C = 7{\cdot}73$

Tabelle 3.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 20·54 ccm 0·104 96-norm. Natron, 20·00 ccm 0·1069-norm. Natriumnitrat und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}013\,38$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}053\,31$. $[NO_3^{'}] = 0{\cdot}026\,55$.

t	x	$a - x$	C
3	0·00340	0·00998	8·49
8	0·00636	0·00702	8·46
20	0·00925	0·00413	8·37
			$C = 8{\cdot}44$

Tabelle 4.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 20·54 ccm 0·10496-norm. Natron u. 20·00 ccm Wasser.
$a = b = 0{\cdot}02659$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}05318$.

t	x	$a - x$	C
2	0·00808	0·01851	8·21
5	0·01385	0·01274	8·18
11	0·01887	0·00772	8·36
26	0·02268	0·00391	8·39
			$C = 8{\cdot}29$

Tabelle 5.

Lösungen aus ca. 0·25 g Säure und berechneter Menge 0·10496-norm. Natron.
$a = b = 0{\cdot}05248$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}10496$.

t	x	$a - x$	C
1	0·01721	0·03527	9·30
2	0·02591	0·02657	9·29
4	0·03446	0·01802	9·11
9	0·04282	0·00966	9·38
			$C = 9{\cdot}27$

Das Resultat dieser Messungen mit Natriumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 6.

$a = b$	$[Na^{\cdot}]$	C	$C_{Na^{\cdot}} = C \,.\, [Na^{\cdot}]^{-1/8}$
0·01338	0·02676	7·73	12·15
0·01338	0·05331	8·44	12·18
0·02659	0·05318	8·29	11·96
0·05248	0·10496	9·27	12·29
			$C_{Na} = 12{\cdot}14$

4. Messungen mit Kali.

Tabelle 7.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 19·18 ccm 0·08991-norm. Kali und 60·00 ccm Wasser.
$a = b$ 0·01089. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}02178$.

t	x	$a - x$	C
4	0·00262	0·00827	7·27
9	0·00446	0·00643	7·08
20	0·00665	0·00424	7·20
45	0·00851	0·00238	7·30
			$C = 7{\cdot}21$

Tabelle 8.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 19·18 ccm 0·08991-norm. Kali und 20·00 ccm Wasser.
$a = b = 0{\cdot}02201$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}04402$.

t	x	$a - x$	C
2	0·00566	0·01635	7·86
4	0·00889	0·01312	7·70
9	0·01345	0·00856	7·93
20	0·01703	0·00498	7·77
23	0·01756	0·00445	7·80
			$C = 7{\cdot}81$

Tabelle 9.

Lösungen aus 0·2000 g Säure und 19·18 ccm 0·08991-norm. Kali.
$a = b = 0{\cdot}04495$ g. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}08991$.

t	x	$a-x$	C
1	0·01230	0·03265	8·38
3	0·02426	0·02069	8·70
9	0·03475	0·01020	8·42
			$C = 8{\cdot}50$

Tabelle 10.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 19·18-ccm 0·08991-norm. Kali und 10·00 ccm 0·1632-norm. Kaliumsulfat.
$a = b = 0{\cdot}02956$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1151$. $[SO_4^{\cdot\cdot}] = 0{\cdot}02797$.

t	x	$a-x$	C
2	0·01038	0·01918	9·15
4	0·01554	0·01402	9·37
11	0·02206	0·00750	9·05
			$C = 9{\cdot}19$

Das Resultat der Messungen mit Kaliumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 11.

$a = b$	$[K^{\cdot}]$	C	$C_{K^{\cdot}} = C \,.\, [K^{\cdot}]^{-1/3}$
0·01089	0·02178	7·21	11·63
0·02201	0·04402	7·81	11·54
0·04495	0·08991	8·50	11·49
0·02956	0·1151	9·19	12·04
			$C_K = 11{\cdot}68$

5. Messungen mit Kalk.

Tabelle 12.

Lösungen aus 0·1500 g Säure, 32·67 ccm 0·03960-norm. Kalk und 40·00 ccm Wasser.
$a = b = 0{\cdot}00890$. $[ca^{\cdot}] = 0{\cdot}01780$.

t	x	$a-x$	C
2	0·00141	0·00749	10·58
5	0·00288	0·00602	10·75
12	0·00475	0·00415	10·72
30	0·00661	0·00229	10·81
			$C = 10{\cdot}72$

Tabelle 13.

Lösungen aus 0·1500 g Säure und 32·67 ccm 0·03960-norm. Kalk.
$a = b = 0{\cdot}01980$. $[ca^{\cdot}] = 0{\cdot}03960$.

t	x	$a-x$	C
1	0·00383	0·01597	12·11
2	0·00634	0·01346	11·89
5	0·01082	0·00898	12·17
12	0·01472	0·00508	12·19
			$C = 12{\cdot}09$

Das Ergebnis der Messungen mit Calciumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 14.

$a = b$	$[ca']$	C	$C_{ca} = C \cdot [ca']^{-1/3}$
0·00890	0·01780	10·72	17·74
0·01980	0·03960	12·09	18·10
			$C_{ca} = 17{\cdot}92$

6. Messungen mit Baryt.

Tabelle 15.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 20·00 ccm 0·1078-norm. Baryt und 60·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01348$. $[ba'] = 0{\cdot}02696$.

t	x	$a - x$	C
2	0·00295	0·01053	10·39
5	0·00550	0·00798	10·23
12	0·00846	0·00502	10·42
30	0·01089	0·00259	10·40
			$C = 10{\cdot}36$

Tabelle 16.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 20·00 ccm 0·1078-norm. Baryt, 20·00 cccm 0·1072-norm. Chlorbaryum und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01348$. $[ba'] = 0{\cdot}05376$. $[Cl'] = 0{\cdot}02680$.

t	x	$a - x$	C
3	0·00434	0·00914	11·74
8	0·00749	0·00599	11·60
20	0·01028	0·00320	11·92
			$C = 11{\cdot}75$

Tabelle 17.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 20·00 ccm 0·1078-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02695$. $[ba'] = 0{\cdot}05390$.

t	x	$a - x$	C
1	0·00650	0·02045	11·79
3	0·01283	0·01412	11·24
7	0·01854	0·00841	11·69
18	0·02299	0·00396	11·97
			$C = 11{\cdot}67$

Tabelle 18.

Lösungen aus ca. 0·25 g Säure und berechneter Menge 0·1053-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}05265$. $[ba'] = 0{\cdot}1053$.

t	x	$a - x$	C
1	0·02122	0·03143	12·82
3	0·03502	0·01763	12·58
7	0·04307	0·00958	12·20
16	0·04814	0·00451	12·67
			$C = 12{\cdot}57$

Tabelle 19.

Lösungen aus ca. 0·25 g Säure und berechneter Menge 0·1078-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}05390$. $[ba'] = 0{\cdot}1078$.

t	x	$a - x$	C
1	0·02188	0·03202	12·69
2	0·03076	0·02314	12·33
4	0·03955	0·01435	12·78
8	0·04565	0·00825	12·83
16	0·04941	0·00449	12·76
			$C = 12{\cdot}68$

Das Resultat der Messungen mit Baryumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 20.

$a = b$	$[ba']$	C	$C_{ba} = C \,.\, [ba']^{-1/8}$
0·01348	0·02696	10·36	16·28
0·01348	0·05376	11·75	16·93
0·02695	0·05390	11·67	16·81
0·05265	0·1053	12·57	16·65
0·05390	0·1078	12·68	16·75
			$C_{ba} = 16{\cdot}68$

7. Messungen mit gemischten Basen.

Tabelle 21.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 8·15 ccm 0·07846-norm. Kali, 8·00 ccm 0·13565-norm. Natron und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02386$. $[K'] = 0{\cdot}01769$. $[Na'] = 0{\cdot}03002$.

t	x	$a - x$	C
3	0·00877	0·01509	8·12
6	0·01287	0·01099	8·18
12	0·01664	0·00722	8·05
			$C = 8{\cdot}12$

Tabelle 22.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 13·15 ccm 0·08991-norm. Kali, 4·00 ccm 0·13565-norm. Natron und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02322$. $[K'] = 0{\cdot}03183$. $[Na'] = 0{\cdot}01461$.

t	x	$a - x$	C
2	0·00635	0·01687	8·11
5	0·01121	0·01201	8·04
12	0·01607	0·00715	8·07
			$C = 8{\cdot}07$

Tabelle 23.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 4·00 ccm 0·13565-norm. Natron, 10·93 ccm 0·1082-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02469$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}01553$ $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}03386$.

t	x	$a - x$	C
2	0·00821	0·01648	10·09
4	0·01227	0·01242	10·00
10	0·01769	0·00700	10·24
20	0·02057	0·00412	10·11
			$C = 10{\cdot}11$

Tabelle 24.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 8·00 ccm 0·13565-norm. Natron, 5·91 ccm 0·1082-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02543$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}03200$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}01886$.

t	x	$a - x$	C
2	0·00807	0·01736	9·14
4	0·01219	0·01324	9·05
10	0·01777	0·00766	9·12
20	0·02093	0·00450	9·14
			$C = 9{\cdot}11$

Tabelle 25 zeigt eine Zusammenstellung dieser Messungen mit gemischten katalysierenden Kationen. Unter $C_{\text{ber.}}$ steht:

$$\sqrt[8]{(11{\cdot}68)^8[K^{\cdot}] + (12{\cdot}14)^8[Na^{\cdot}]}, \quad \text{bzw.} \quad \sqrt[8]{(12{\cdot}14)^8[Na^{\cdot}] + (16{\cdot}68)^8[ba^{\cdot}]}.$$

Tabelle 25.

$a = b$	$[K^{\cdot}]$	$[Na^{\cdot}]$	$[ba^{\cdot}]$	C	$C_{\text{ber.}}$
0·02386	0·01769	0·03002	—	8·12	8·19
0·02322	0·03183	0·01461	—	8·07	8·07
0·02469	—	0·01553	0·03386	10·11	10·97
0·02543	—	0·03200	0·01886	9·11	10·31

8. Zusammenfassung.

Die alkalische Zersetzung der α, β-Dibrompropionsäure in verdünnten wässerigen Lösungen ist eine bimolekulare Reaktion, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$OC\overline{O}CHBrCH_2Br + \overline{OH} = OC\overline{O}CBr : CH_2 + \overline{Br} + H_2O.$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist proportional der achten Wurzel aus der Konzentration des anwesenden Kations.

Bei 25·0° sind die Katalysekonstanten der vier untersuchten Kationen:

$$C_{Na} = 12{\cdot}14. \quad C_K = 11{\cdot}68. \quad C_{ca} = 17{\cdot}92. \quad C_{ba} = 16{\cdot}68.$$

Sind Kalium- und Natriumionen gleichzeitig anwesend, ist der katalytische Effekt additiv, gemäss der Gleichung:

$$C = \sqrt[8]{C_K^8[K^+] + C_{Na}^8[Na^+]}.$$

Natrium- und Baryumionen geben zusammen eine kleinere Geschwindigkeitskonstante als sich aus der Additivitätsgleichung berechnen lässt.

II. Versuche mit α,β-Dibrombuttersäure.

1. Allgemeines.

Gemäss A. Michael[1]) entstehen aus α,β-Dibrombuttersäure und 10%iger Kalilauge bei 0—10° sowohl als bei ca. 35° 96·5% α-Bromcrotonsäure und 3·5% „Allo"-α-bromcrotonsäure. Die hier unten kinetisch verfolgte Reaktion ist also in folgender Weise zu formulieren:

$$O\overline{C}OCHBrCHBrCH_3 + \overline{OH} = O\overline{C}OCBr : CH.CH_3 + \overline{Br} + H_2O.$$

In Übereinstimmung mit dieser Gleichung wurden gute Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung erhalten. Die Zersetzungen verliefen zwar bedeutend langsamer als bei der α,β-Dibrompropionsäure, aber katalytisch wurden ganz analoge Verhältnisse gefunden.

Es würde von grossem Interesse sein, wenn ähnliche Versuche mit der stereoisomeren α,β-Dibrombuttersäure (Isocrotonsäuredibromid) angestellt werden könnten, aber die ausserordentliche Schwierigkeit, diese Säure rein zu erhalten, und der Umstand, dass sie bei alkalischer Zersetzung[2]) etwa gleich viel von den beiden stereoisomeren α-Bromcrotonsäuren gibt, lassen dieses Unternehmen wenig verlockend erscheinen.

2. Präparat usw.

Die α,β-Dibrombuttersäure wurde in folgender Weise dargestellt: Feste Crotonsäure wurde mit Eis gut abgekühlt und dann mit der berechneten Menge Brom übergossen. Nach Stehen während ein paar Stunden im Eiswasser und dann 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Gemisch durch gelinde Erwärmung verflüssigt und dann wieder sich selbst einige Zeit bei Zimmertemperatur überlassen. Die wieder fest gewordene Masse wurde in Äther gelöst, und der beim freiwilligen Verdunsten des Äthers ausgeschiedene Kristallkuchen zerkleinert und durch Pressen zwischen Filtrierpapier von der anhaftenden, öligen, braunroten Mutterlauge befreit. Zuerst wurde versucht, das

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 257 (1892).

[2]) A. Michael, loc. cit. S. 263.

Rohprodukt durch Destillation im Vakuum zu reinigen, und zwar destillierte die Säure konstant bei 156·5—157° (26 mm Druck), aber das erstarrte Destillat zeigte das Äquivalentgewicht 243 statt 246 und schmolz unscharf zwischen 83—85°. Die Säure wurde dann in schwach erwärmtem Wasser gelöst und nach Erkalten und freiwilliger Abdunstung rein als kleine, farblose, $^1/_2$—1 mm grosse Kristalle erhalten. Schmelzpunkt 87·5—88°.

0·3151 g Säure verbrauchten beim Titrieren 11·89 ccm 0·1078-norm. Baryt.

Äquivalent ber. 245·9 — gef. 245·8.

Die Messungen wurden ganz wie bei den vorher behandelten Säuren ausgeführt. Die α,β-Dibrombuttersäure löste sich zwar nicht völlig momentan, aber dank der verhältnismässigen Langsamkeit der Reaktion wurde die Genauigkeit der Messungen nicht dadurch beeinträchtigt. In einem Versuch wurde der Grad der Zersetzung sowohl alkalimetrisch wie argentometrisch bestimmt. Gemäss Titrierung mit 0·135 65-norm. Natron wurden von 1·110 Millimol Säure 0·368 mm (2·71 ccm Lauge entsprechend) zersetzt, während Titrierung mit 0·0994-norm. Silbernitrat 0·369 mm (3·71 ccm Lösung) ergab.

3. Messungen mit Natron.

Tabelle 26.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 12·00 ccm 0·135 65-norm. Natron und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01564$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}03128$.

t	x	$a-x$	C
90	0·00252	0·01312	0·136
190	0·00443	0·01121	0·133
490	0·00785	0·00779	0·132
990	0·01062	0·00502	0·137
			$C = 0{\cdot}134$

Tabelle 27.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 12·00 ccm 0·135 65-norm. Natron und 10·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}03697$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}07394$.

t	x	$a-x$	C
40	0·00695	0·03002	0·156
90	0·01186	0·02511	0·142
180	0·01854	0·01843	0·151
420	0·02553	0·01144	0·144
			$C = 0{\cdot}148$

Tabelle 28.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 12·00 ccm 0·13565-norm. Natron und 10·00 ccm 0·1141-norm. $NaNO_3$.

$a = b = 0{\cdot}03697$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}1258$. $[NO_3'] = 0{\cdot}05186$.

t	x	$a-x$	C
40	0·00708	0·02989	0·160
85	0·01259	0·02438	0·164
180	0·01903	0·01794	0·159
360	0·02508	0·01189	0·159
			$C = 0{\cdot}160$

Das Resultat der Messungen mit Natriumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 29.

$a = b$	$[Na^{\cdot}]$	C	$C_{Na} = C.[Na^{\cdot}]^{-1/3}$
0·01564	0·03128	0·134	0·207
0·03697	0·07394	0·148	0·205
0·03697	0·1258	0·160	0·207
			$C_{Na} = 0{\cdot}206$

4. Messungen mit Kali.

Tabelle 30.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 18·09 ccm 0·08991-norm. Kali und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01400$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}02800$.

t	x	$a-x$	C
120	0·00271	0·01129	0·143
260	0·00475	0·00925	0·141
540	0·00720	0·00680	0·140
1320	0·01011	0·00389	0·141
			$C = 0{\cdot}141$

Tabelle 31.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 18·09 ccm 0·08991-norm. Kali und 10·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02895$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}05790$.

t	x	$a-x$	C
60	0·00606	0·02289	0·152
130	0·01044	0·01851	0·150
300	0·01624	0·01271	0·147
660	0·02153	0·00742	0·152
			$C = 0{\cdot}150$

Tabelle 32.

Lösungen aus 0·2000 g Säure, 18·09 ccm 0·08991-norm. Kali und 10·00 ccm 0·2027-norm. Kaliumsulfat.

$a = b = 0{\cdot}02895$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1301$. $[SO_4''] = 0{\cdot}0361$.

t	x	$a-x$	C
60	0·00668	0·02227	0·173
120	0·01097	0·01798	0·176
240	0·01543	0·01352	0·164
480	0·02030	0·00865	0·169
			$C = 0{\cdot}170$

Das Ergebnis dieser Messungen mit Kaliumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 33.

$a = b$	$[K^{\cdot}]$	C	$C_K = C.[K^{\cdot}]^{-1/3}$
0·01400	0·02800	0·141	0·220
0·02895	0·05790	0·150	0·214
0·02895	0·1301	0·170	0·219
			$C_K = 0·218$

5. Messungen mit Kalk.

Tabelle 34.

Lösungen aus 0·1700 g Säure, 34·92 ccm 0·03960-norm. Kalk und 30·00 ccm Wasser.

$a = b = 0·01065$. $[ca^{\cdot}] = 0·02130$.

t	x	$a - x$	C
120	0·00216	0·00849	0·199
240	0·00362	0·00703	0·201
490	0·00536	0·00529	0·194
990	0·00721	0·00344	0·199
			$C = 0·198$

Tabelle 35.

Lösungen aus 0·1700 g Säure und 34·92 ccm 0·03960-norm. Kalk.

$a = b = 0·01980$. $[ca^{\cdot}] = 0·03960$.

t	x	$a - x$	C
60	0·00398	0·01582	0·212
120	0·00664	0·01316	0·212
240	0·01003	0·00977	0·216
501	0·01337	0·00643	0·210
			$C = 0·213$

Das Resultat der Messungen mit Calciumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 36.

$a = b$	$[ca^{\cdot}]$	C	$C_{ca} = C.[ca^{\cdot}]^{-1/3}$
0·01065	0·02130	0·198	0·320
0·01980	0·03960	0·213	0·319
			$C_{ca} = 0·319$

6. Messungen mit Baryt.

Tabelle 37.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 18·86 ccm 0·1078-norm. Baryt und 100·0 ccm Wasser.

$a = b = 0·00855$. $[ba^{\cdot}] = 0·01710$.

t	x	$a - x$	C
150	0·00164	0·00691	0·185
360	0·00302	0·00553	0·177
840	0·00480	0·00375	0·178
2160	0·00665	0·00190	0·189
			$C = 0·182$

Tabelle 38.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 18·86 ccm 0·1078-norm. Baryt und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01727$. $[ba'] = 0{\cdot}03454$.

t	x	$a - x$	C
60	0·00302	0·01425	0·204
150	0·00581	0·01146	0·196
360	0·00951	0·00776	0·197
900	0·01295	0·00432	0·193
			$C = 0{\cdot}198$

Tabelle 39.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 18·86 ccm 0·1078-norm. Baryt und 10·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}03523$. $[ba'] = 0{\cdot}07046$.

t	x	$a - x$	C
20	0·00474	0·03049	0·221
40	0·00833	0·02690	0·220
90	0·01412	0·02111	0·211
200	0·02107	0·01416	0·211
420	0·02686	0·00837	0·217
			$C = 0{\cdot}216$

Tabelle 40.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 18·86 ccm 0·1078-norm. Baryt und 10·00 ccm 0·07272-norm. Chlorbaryum.

$a = b = 0{\cdot}03523$. $[ba'] = 0{\cdot}09566$. $[Cl'] = 0{\cdot}02520$.

t	x	$a - x$	C
43	0·00900	0·02623	0·226
96	0·01531	0·01992	0·227
187	0·02114	0·01409	0·228
430	0·02716	0·00807	0·222
			$C = 0{\cdot}226$

Das Ergebnis dieser Messungen mit Baryumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 41.

$a = b$	$[ba']$	C	$C_{ba} = C \cdot [ba']^{-1/3}$
0·00855	0·01710	0·182	0·303
0·01727	0·03454	0·198	0·302
0·03523	0·07046	0·216	0·301
0·03523	0·09566	0·226	0·303
			$C_{ba} = 0{\cdot}302$

8. Messungen mit gemischten Basen.

Tabelle 42.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 8·63 ccm 0·07846-norm. Kali, 10·00 ccm 0·13565-norm. Natron und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02632$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}01753$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}03511$.

t	x	$a-x$	C
70	0·00557	0·02075	0·146
160	0·01022	0·01610	0·151
310	0·01414	0·01218	0·142
720	0·01924	0·00708	0·143
			$C = 0{\cdot}146$

Tabelle 43.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 19·00 ccm 0·07846-norm. Kali, 4·00 ccm 0·13565-norm. Natron und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02364$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}03466$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}01262$.

t	x	$a-x$	C
72	0·00466	0·01898	0·144
150	0·00805	0·01559	0·146
320	0·01205	0·01159	0·138
720	0·01661	0·00703	0·139
			$C = 0{\cdot}142$

Tabelle 44.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 4·00 ccm 0·13565-norm. Natron, 13·78 ccm 0·1082-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02691$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}01436$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}03946$.

t	x	$a-x$	C
60	0·00642	0·02049	0·194
120	0·01020	0·01671	0·189
250	0·01492	0·01199	0·185
500	0·01916	0·00775	0·184
			$C = 0{\cdot}188$

Tabelle 45.

Lösungen aus 0·2500 g Säure, 9·00 ccm 0·13565-norm. Natron, 7·51 ccm 0·1082-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02785$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}03344$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}02226$.

t	x	$a-x$	C
60	0·00593	0·02192	0·162
120	0·00993	0·01792	0·166
245	0·01449	0·01336	0·159
510	0·01953	0·00832	0·165
			$C = 0{\cdot}163$

Eine Zusammenstellung dieser Messungen mit gleichzeitig anwesenden Kalium- und Natrium-, bzw. Natrium- und Baryumionen zeigt Tabelle 46:

$$C_{ber.} = \sqrt[8]{(0{\cdot}218)^8 . [K^{\cdot}] + (0{\cdot}206)^8 [Na^{\cdot}]},$$

bzw.:

$$= \sqrt[8]{(0{\cdot}206)^8 . [Na^{\cdot}] + (0{\cdot}302)^8 . [ba^{\cdot}]}.$$

Tabelle 46.

$a = b$	$[K^{\cdot}]$	$[Na^{\cdot}]$	$[ba^{\cdot}]$	C	$C_{ber.}$
0·02632	0·01753	0·03511	—	0·146	0·146
0·02364	0·03466	0·01262	—	0·142	0·147
0·02691	—	0·01436	0·03946	0·188	0·202
0·02785	—	0·03344	0·02226	0·163	0·189

9. Zusammenfassung.

Die alkalische Zersetzung der α,β-Dibrombuttersäure in verdünnten Wasserlösungen ist eine bimolekulare Reaktion, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$O\overline{C}OCHBrCHBrCH_3 + \overline{OH} = O\overline{C}OCBr : CHCH_3 + \overline{Br} + H_2O.$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist proportional der achten Wurzel aus der Konzentration des anwesenden Kations.

Bei 25·0° sind die Katalysekonstanten der vier untersuchten Kationen:

$$C_{Na} = 0{\cdot}206. \quad C_K = 0{\cdot}218. \quad C_{ca} = 0{\cdot}319. \quad C_{ba} = 0{\cdot}302.$$

Sind Kalium- und Natriumionen gleichzeitig anwesend, lässt sich die Geschwindigkeitskonstante additiv berechnen, während Natrium- und Baryumionen einander teilweise paralysieren.

III. Versuche mit γ-Valerolakton.

1. Allgemeines usw.

Bekanntlich werden neutrale Ester wie Methyl- oder Äthylacetat gleich schnell von den starken Basen verseift, und gemäss P. Henry[1]) herrschen dieselben Verhältnisse bei der Verseifung des Butyro- und des Valerolaktons durch Kali, Natron, Kalk, Strontian und Baryt. Eine katalytische Beeinflussung durch die Metallionen scheint also nicht bei der Verseifung neutraler Laktone vorhanden zu sein. Henry hat indessen nur Versuche bei einer einzigen Konzentration ausgeführt, und da ja zufällig die in Rede stehenden Kationen gleich grosse Katalysekonstanten haben können, schien es mir wichtig, zu untersuchen, ob die Geschwindigkeitskonstanten auch von der Konzentration unabhängig sind.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 96 (1892).

Wegen der im letzten Kapitel mitzuteilenden Resultate meiner Versuche mit α-Brombuttersäure war es nämlich von besonderm Gewicht, festzustellen, ob wirklich die Natur der Base ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, so dass diese nur eine Funktion der Hydroxylionkonzentration (und der Konzentration des Laktons) ist.

Das Valerolakton wurde im hiesigen Praktikantenlaboratorium aus Lävulinsäure in gewöhnlicher Weise dargestellt und durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt. Die Messungen wurden in meiner gewöhnlichen Weise ausgeführt. Nur konnte natürlich nicht das Lakton in Schiffchen abgewogen werden, sondern es wurde eine ca. 0·5-molare Wasserlösung bereitet, von welcher 2·00 ccm in die vorgewärmte alkalische Lösung einpipettiert wurden.

2. Messungen.

Tabelle 47.

Lösungen aus 2·00 ccm 0·4903-norm. Lakton, 9·34 ccm 0·10496-norm. Natron und 60·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01374$. $[Na'] = 0{\cdot}01374$.

t	x	$a-x$	C
2	0·00556	0·00818	24·7
4	0·00784	0·00590	24·2
8	0·00998	0·00376	24·2
18	0·01170	0·00204	23·2
			$C = 24{\cdot}1$

Tabelle 48.

Lösungen aus 2·00 ccm 0·4701-norm. Lakton, 8·96 ccm 0·10496-norm. Natron und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}03037$. $[Na'] = 0{\cdot}03037$.

t	x	$a-x$	C
2	0·01783	0·01254	23·4
3	0·02054	0·00983	22·9
4	0·02251	0·00786	23·6
6	0·02445	0·00592	22·7
			$C = 23{\cdot}2$

Tabelle 49.

Lösungen aus 2·00 ccm 0·3658-norm. Lakton, 18·47 ccm 0·03960-norm. Kalk und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01210$. $[ca'] = 0{\cdot}01210$.

t	x	$a-x$	C
2	0·00455	0·00755	24·9
4	0·00665	0·00545	25·2
8	0·00857	0·00353	25·1
16	0·00998	0·00212	24·3
			$C = 24{\cdot}9$

Tabelle 50.

Lösungen aus 2·00 ccm 0·5047-norm. Lakton, 9·36 ccm 0·1078-norm. Baryt und 60·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01415$. $[ba'] = 0{\cdot}01415$.

t	x	$a - x$	C
2	0·00579	0·00836	24·5
4	0·00823	0·00592	24·6
8	0·01032	0·00383	23·8
16	0·01192	0·00223	23·6
			$C = 24{\cdot}1$

Tabelle 51.

Lösungen aus 2·00 ccm 0·4981-norm. Lakton, 9·24 ccm 0·1078-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}03189$. $[ba'] = 0{\cdot}03189$.

t	x	$a - x$	C
2	0·01926	0·01263	23·9
2	0·01956	0·01233	24·8
3	0·02236	0·00953	24·5
5	0·02505	0·00684	23·0
			$C = 24{\cdot}1$

3. Zusammenfassung.

Tabelle 52 zeigt die Zusammenstellung meiner und Henrys Messungen. Die Konstanten von Henry habe ich auf die Konzentration g-Äquiv./Liter umgerechnet.

Tabelle 52.

Beobachter	Base	$a = b = [M']$	C
Henry	Kali	0·00500	26·2
„	Natron	0·00500	25·5
Holmberg	„	0·01374	24·1
„	„	0·03037	23·2
Henry	Kalk	0·00500	24·8
Holmberg	„	0·01210	24·9
Henry	Strontian	0·00500	25·3
„	Baryt	0·00500	25·0
Holmberg	„	0·01415	24·1
„	„	0·03189	24·1
		Allgemeiner Mittelwert	$C = 24{\cdot}7$

Wie ersichtlich, stimmen die verschiedenen Werte gut überein, und da die kleinen Abweichungen vom Mittelwert ganz unregelmässig liegen, ist es bewiesen, dass die Verseifungsgeschwindigkeit des γ-Valerolaktons durch starke Basen unabhängig von der Natur der Base ist, und dass also auch keine Kationkatalyse bei dieser Reaktion vorhanden ist.

IV. Versuche mit α-Brombuttersäure.

1. Allgemeines usw.

Wie Schwab[1]) und G. Senter[2]) gezeigt haben, ist die Geschwindigkeit der Zersetzung von den Natriumsalzen der Chlor- und Bromessigsäuren durch Natron ein wenig von der Konzentration des Natriumions abhängig, und neuerdings hat Hj. Johansson[3]) gefunden, dass diese Säuren von Baryt mit einer Geschwindigkeit zersetzt werden, welche etwa fünf Drittel von der durch Natron bewirkten Zersetzungsgeschwindigkeit ist. Es scheint also berechtigt, anzunehmen, dass die Reaktion:

$$O\bar{C}OH_2X + \overline{OH} = O\overline{C}\overline{O}CH_2OH + \bar{X} \qquad (X = Cl \text{ oder } Br)$$

durch Metallionen katalytisch beeinflusst wird, aber diese Beeinflussung ist jedoch zu gering, um diese Reaktion für die Ermittlung der Gesetze der Kationkatalyse geeignet erscheinen zu lassen. Es war nun von Interesse, nachzusehen, ob auch bei den höhern α-halogensubstituierten Säuren der Fettreihe ähnliche Verhältnisse obwalten. Im voraus konnte man freilich dabei nur qualitative Resultate erwarten, denn aus Untersuchungen von G. Senter[4]) geht hervor, dass die alkalische Zersetzung der α-Brompropionsäure und der α-Brombuttersäure ein bedeutend komplizierterer Vorgang, als die entsprechende Reaktion der Halogenessigsäuren ist.

Obgleich meine Untersuchung über diese Säure noch nicht abgeschlossen ist, so teile ich jedoch schon jetzt einige Messungen mit der α-Brombuttersäure mit, und dies aus dem Grunde, dass diese Untersuchungsserie jetzt ein Problem zu tangieren beginnt, auf das ich schon lange zielte, nämlich das Problem des Konfigurationswechsels in der Stereochemie.

Die zu den Messungen verwendete α-Brombuttersäure wurde von Kahlbaum bezogen. Das erhaltene Präparat zeigte ein zu niedriges Äquivalentgewicht. Durch fraktioniertes Destillieren bei 18 mm Druck wurde aus 20 g Material eine kleine (5 g) bei 114° siedende Portion erhalten, welche als hinreichend rein angesehen werden musste, wenn überhaupt etwas Substanz übrig bleiben sollte.

0·3496 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 19·56 ccm 0·1078-n. Baryt.

Äquivalentgewicht berechnet 167·0 — gefunden 165·8.

---

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dynamik 1896, S. 15.

[2]) Journ. Chem. Soc. **91**, 460 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 511 (1910).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 623 (1912).

[4]) Journ. Chem. Soc. **95**, 1827 (1909).

Wegen des langsamen Verlaufs der Reaktion bei der gewählten Temperatur (25°) brauchten keine Kunstgriffe bei den Messungen zur Hilfe genommen zu werden, sondern ein bestimmtes Volumen einer Lösung der Säure von bekannter Konzentration wurde zur Zeit Null in die abgemessene alkalische Flüssigkeit einpipettiert, und nach gewünschter Zeit wurde mit 0·1-norm. Salzsäure oder Salpetersäure zurücktitriert. In einigen Fällen (siehe Tabellen 53, 55 und 58) wurde das ausgetretene Halogen durch Silbertitrierung bestimmt; die Unterschiede zwischen den acidometrischen und den argentometrischen Bestimmungen liegen indessen innerhalb der Fehlergrenzen.

In den Tabellen haben die vorher gebrauchten Buchstaben die gewöhnliche Bedeutung. Daneben bedeuten: t_s die Zeit in Stunden; C', C'_a und C'_b die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante:

$$C' = \frac{1}{t_s} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t_s} \ln \frac{b}{b-x} \qquad (a = b)$$

$$C'_a = \frac{1}{t_s} \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{und:} \quad C'_b = \frac{1}{t_s} \ln \frac{b}{b-x} \quad (a < b, \text{ Tab. 58}).$$

C'' die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante:

$$C'' = \frac{1}{a t_s} \cdot \frac{x}{a-x} \quad \text{oder:} \quad = \frac{1}{(a-b)\, t_s} \ln \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}.$$

2. Messungen.

Tabelle 53.

Versuche mit dem Natriumsalz allein. Hier wurde natürlich mit Lauge titriert.

$a = 0{\cdot}0350$. $b = 0$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}0350$.

t_s	x	$a-x$	C'
168	0·0065[1])	0·0285	0·00122
360	0·0116[2])	0·0234	0·00112
623	0·0167	0·0183	0·00104
			$C' = 0{\cdot}00125$ (extrapol.)

[1]) Gemäss Silbertitrierung $x = 0{\cdot}0065$.
[2]) Gemäss Silbertitrierung $x = 0{\cdot}0118$.

Tabelle 54.

Versuch mit Natron. $a = b = 0{\cdot}0255$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}0510$.

t_s	x	$a-x$	C'	C''
241	0·0070	0·0185	0·00133	0·062
453	0·0113	0·0142	0·00129	0·069
888	0·0178	0·0077	0·00135	0·102
			$C' = 0{\cdot}00132$	

Tabelle 55.

Versuch mit Natron (ein anderes Säurepräparat als im vorigen Versuch).

$a = b = 0.0342$. $[Na^{\cdot}] = 0.0684$.

t_s	x	$a-x$	C'	C''
168	0.0075[1])	0.0267	0.00147	0.049
360	0.0141[2])	0.0201	0.00148	0.057
623	0.0200	0.0142	0.00141	0.066
			$C' = 0.00145$	

[1]) Gemäss Silbertitrierung $x = 0.0076$.
[2]) Gemäss Silbertitrierung $x = 0.0140$.

Tabelle 56.

Versuch mit Natron und Bromnatrium.

$a = b = 0.0342$. $[Na^{\cdot}] = 0.1187$. $[Br^{\prime}] = 0.0503$.

t_s	x	$a-x$	C'	C''
168	0.0075	0.0267	0.00147	0.049
360	0.0135	0.0207	0.00140	0.053
622	0.0197	0.0145	0.00138	0.064
			$C' = 0.00142$	

Tabelle 57.

Versuch mit Natron. $a = b = 0.0474$. $[Na^{\cdot}] = 0.0948$.

t_s	x	$a-x$	C'	C''
242	0.0136	0.0338	0.00140	0.035
454	0.0215	0.0259	0.00133	0.039
1004	0.0346	0.0128	0.00131	0.057
			$C' = 0.00135$	

Tabelle 58.

Versuche mit Natron. $a = 0.0342$. $b = 0.0693$. $[Na^{\cdot}] = 0.1035$.

t_s	x	$a-x$	$b-x$	C'_a	C'_b	C''
168	0.0084[1])	0.0258	0.0609	0.00168	0.00077	0.0259
360	0.0147[2])	0.0195	0.0546	0.00156	0.00066	0.0256
623	0.0208	0.0134	0.0485	0.00150	0.00057	0.0265
						$C'' = 0.0260$

[1]) Gemäss Silbertitrierung $x = 0.0086$.
[2]) Gemäss Silbertitrierung $x = 0.0150$.

Tabelle 59.

Versuch mit Kali. $a = b = 0.0299$. $[K^{\cdot}] = 0.0598$.

t_s	x	$a-x$	C'	C''
193	0.0072	0.0227	0.00143	0.055
452	0.0135	0.0164	0.00133	0.061
888	0.0209	0.0090	0.00135	0.087
			$C' = 0.00137$	

Tabelle 60.

Versuch mit Kalk. $a = b = 0.0189$. $[ca'] = 0.0378$.

t_s	x	$a - x$	C'	C''
240	0.0052	0.0137	0.00134	0.084
451	0.0086	0.0103	0.00135	0.098
887	0.0132	0.0057	0.00135	0.138
			$C' = 0.00135$	

Tabelle 61.

Versuch mit Baryt. $a = b = 0.0258$. $[ba']$ 0.0516.

t_s	x	$a - x$	C'	C''
195	0.0064	0.0194	0.00146	0.066
382	0.0105	0.0153	0.00137	0.070
1005	0.0195	0.0063	0.00140	0.119
			$C' = 0.00141$	

Tabelle 62.

Versuch mit Baryt. $a = b = 0.0485$. $[ba'] = 0.0970$.

t_s	x	$a - x$	C'	C''
195	0.0129	0.0356	0.00159	0.038
366	0.0212	0.0273	0.00157	0.044
771	0.0331	0.0154	0.00149	0.057
			$C' = 0.00155$	

3. Zusammenfassung und Bemerkungen.

Die Zersetzung des α-brombuttersauren Natrons in verdünnter wässeriger Lösung ist keine rein monomolekulare Reaktion, sondern der Geschwindigkeitskoeffizient wird allmählich kleiner in dem Masse als die Reaktion fortschreitet[1]). Dies ist unschwer zu verstehen, denn die ursprünglich neutrale Lösung wird ja immer saurer, wodurch die Reaktion gehemmt wird.

Bei der Einwirkung von einem Äquivalent Base auf ein Äquivalent Salz folgt die Reaktion gar nicht dem bimolekularen Schema, sondern sie ist annähernd monomolekular. Eine gewisse Tendenz der Geschwindigkeitskonstanten, mit dem Fortschreiten der Reaktion kleiner zu werden, lässt sich doch verspüren.

Kommen zwei Äquivalente Base zur Einwirkung auf jedes Äquivalent Salz, so ist die Zersetzung bimolekular.

Gegenwart von Bromnatrium hat keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der alkalischen Zersetzung der α-Brombuttersäure[1]).

Um den Einfluss der Metall- und Hydroxylionkonzentrationen auf

[1]) Dies Verhältnis hat schon Senter (loc. cit.) bei einer andern Temperatur konstatiert.

die Zersetzungsgeschwindigkeit besser überblicken zu können, habe ich die Resultate der Messungen in Tabelle 63 zusammengestellt.

Tabelle 63.

M	$[M']$	a	b	C'	Anmerkungen
Na	0·0350	0·0350	0	0·00125	extrapoliert
„	0·0510	0·0255	0·0255	0·00132	
„	0·0684	0·0342	0·0342	0·00145	
„	0·1187	0·0342	0·0342	0·00142	$[Br'] = 0{\cdot}0503 + x$
„	0·0948	0·0474	0·0474	0·00135	
„	0·1035	0·0342	0·0693	0·00168—0·00150	$C'' = 0{\cdot}0260$
K	0·0598	0·0299	0·0299	0·00137	
Ca	0·0378	0·0189	0·0189	0·00135	
Ba	0·0516	0·0258	0·0258	0·00141	
„	0·0970	0·0485	0·0485	0·00155	

Insoweit diese Messungen zu urteilen erlauben, haben die genannten Kationen nur sehr wenig Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Besonders hervorzuheben ist, dass die Zersetzung in neutraler Lösung nur wenig langsamer als in alkalischer Lösung vor sich geht[1]), und das Baryt keine (bestimmt) schnellere Zersetzung als Natron hervorruft.

Die Frage wird jetzt, ob die formalen Ergebnisse der kinetischen Untersuchung sich auch durch nicht zu unwahrscheinliche Reaktionsgleichungen repräsentieren lassen. Nach einiger Überlegung bin ich zu der Auffassung gekommen, dass hauptsächlich zwei Reaktionsmechanismen zu berücksichtigen sind, nämlich:

Das α-Brombuttersäureanion kann direkt mit dem Hydroxylion reagieren:

$$\underset{a-(x_1+x_{11})}{OC\overline{O}CHBrC_2H_5} + \underset{b-(x_1+x_{111})}{\overline{OH}} = \underset{x_1}{OC\overline{O}CH(OH)C_2H_5} + \underset{x_1}{\overline{Br}}, \qquad \text{(I)}$$

oder zuerst bildet sich ein α-Lakton, welches dann von dem Hydroxylion oder von dem Wasser verseift wird:

$$\underset{a-(x_1+x_{11})}{OC\overline{O}CHBrC_2H_5} = \underset{\substack{\diagdown\diagup \\ O}}{COCHC_2H_5} + \underset{x_{11}}{\overline{Br}} \qquad \text{(IIa)}$$

$$\underset{\substack{\diagdown\diagup \\ O}}{COCHC_2H_5} + \underset{\substack{b-(x_1+x_{111}) \\ x_{11}-x_{111}}}{\overline{OH}} = \underset{x_{111}}{OC\overline{O}CH(OH)C_2H_5}. \qquad \text{(IIb)}$$

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 593.

Da in jedem Augenblick Bromionproduktion und Hydroxylionverbrauch praktisch gleich gross sind, muss die Reaktion (IIb) unmessbar schnell vor sich gehen, und:

$$x_1 + x_{1_1} = x_1 + x_{111} \quad \text{oder} \quad x_{11} = x_{111}.$$

Die Überführung der α-Brombuttersäure in α-Oxybuttersäure und Bromid nach der Reaktionsserie (II) muss also dem monomolekularen Zeitgesetz folgen, denn die Geschwindigkeit der Umsetzung wird nur von (IIa) abhängen, und der ganze Hydrolyseverlauf ist durch die folgende Differentialgleichung zu repräsentieren:

$$\frac{d(x_1 + x_{111})}{dt} = C_1[a - (x_1 + x_{11})] + C_2[a - (x_1 + x_{11})][b - (x_1 + x_{111})],$$

oder:

$$\frac{dx}{dt} = C_2(a - x)\left(\frac{C_1}{C_2} + b - x\right).$$

Ist der Wert von $\frac{C_1}{C_2}$ so klein, dass er auch neben einem kleinen b vernachlässigt werden kann, haben wir — wie bei den Halogenessigsäuren — einen rein bimolekularen Verlauf, oder, mit andern Worten: kein Lakton wird gebildet. Bei der α-Brombuttersäure aber haben C_1 und C_2 solche Werte, dass in hinreichend schwach alkalischen Lösungen $b - x$ vernachlässigt werden kann, und man bekommt den monomolekularen Verlauf, während bei grössern Alkalikonzentrationen wegen Vernachlässigung von $\frac{C_1}{C_2}$ der Reaktionsverlauf bimolekular werden kann. In neutralen oder schwach alkalischen Lösungen ist also Reaktion (II) vorherrschend, während bei grosser Hydroxylionkonzentration die direkte Verseifung (I) dominierend wird.

Viele andere Reaktionen und Komplikationen sind indessen denkbar, wie z. B. Reaktionen zwischen undissociierter Säure, bzw. Salz, und Hydroxylion, undissociierter Base oder Wasser oder zwischen Säureanion und Wasser, und schliesslich ist es nicht unmöglich, dass auch andere Produkte als Alkoholsäure gebildet werden, wie z. B. Äthersäure: $HOCOCH(C_2H_5).O.CH(C_2H_5)COOH$ [1]), Estersäuren: $HOCOCH(C_2H_5)O.CO.CHBrC_2H_5$ oder $HOCOCH(C_2H_5)O.CO.CH(OH)C_2H_5$ [2]) oder ungesättigte Säure, Crotonsäure. Auch ist es nach den oben erwähnten Verhältnissen bei der Verseifung der Halogenessigsäuren zu urteilen, wahrscheinlich, dass C_2 von der Art und Konzentration des anwesenden Kations abhängig ist.

[1]) W. Lossen u. H. Smelkus, Lieb. Ann. **342**, 139 (1905).

[2]) Siehe eine Bemerkung von G. Senter, Proc. Chem. Soc. **27**, 153 (1911).

Versuche mit hinreichend grossen Alkalikonzentrationen dürfen über den letzten Punkt Aufschluss geben können, aber betreffs der intermediären Bildung des Laktons als wichtige Zwischenstufe wird es wohl kaum möglich sein, die Brauchbarkeit dieser Hypothese durch kinetische Versuche allein zu beweisen. Ich bin indessen überzeugt, dass Ergebnisse aus andern Gebieten der Chemie diese Annahme werden stützen können[1]).

In diesem Zusammenhange soll erwähnt werden, dass Senter[2]) unter andern auch eine Zwischenstufe:

$$R.CHBrCOO \rightarrow R.CH.COO + \overline{Br}$$

vorgeschlagen hat. Für einen Organiker hat wohl diese Formel nicht viel Sinn, aber nur ein paar Striche genügen, um daraus die Formel einer Laktonbildung zu machen, und Senters Motivierung, welche er auf das bekannte Verhältnis stützt, dass Alkylgruppen intramolekulare Wasserabspaltungen begünstigen, passt ja sehr gut für die Annahme eines Laktons als Zwischenprodukt[3]).

Aus der jetzt in vielen Fällen konstatierten Abhängigkeit der Geschwindigkeit, mit welcher halogensubstituierte Säuren Umsetzungen erleiden, von der Natur und Konzentration des anwesenden Kations, und aus dem hier erbrachten Nachweis, dass Änderungen in der Hydroxylionkonzentration eine Änderung der Ordnung und somit auch des Mechanismus der Hydrolyse der α-Brombuttersäure hervorrufen kann, ergibt sich der oben erwähnte Anschluss dieser Untersuchungsserie an das Studium der Waldenschen Umkehrungen.

---

[1]) Siehe eine Mitteilung von mir in Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1713 (1912).

[2]) Journ. Chem. Soc. **95**, 1837 (1909).

[3]) Auf eine eben erschienene Abhandlung von E. Höst Madsen: Kritiske studier over Alkoholaters og Basers Indvirkning paa organiske Halogenforbindelser, Dissertation, Kopenhagen 1912, welche vieles von Interesse enthält, kann in dieser Mitteilung nur hingewiesen werden.

Lund, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität.
Juni 1912.

Die Eigenschaften von Ölemulsionen.

Teil II. Beständigkeit und Grösse der Kügelchen.

Von

Ridsdale Ellis[1]).

(Aus dem Muspratt-Laboratorium für physikalische und Elektrochemie der Universität Liverpool.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 12.)

Einleitung.

In einer frühern Arbeit[2]) ist die elektrische Ladung auf der Oberfläche eines Ölkügelchens behandelt worden, und die vorliegende Untersuchung wurde mit dem Ziel unternommen, den Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladung und der Beständigkeit einer Emulsion zu ermitteln. Solche Daten würden von Nutzen sein, um hinsichtlich der Koagulation von Suspensionen und kolloiden Lösungen und möglicherweise auch hinsichtlich ihrer Bildung zu bestimmten Schlüssen zu gelangen.

Die Stabilität einer Emulsion kann von zwei Gesichtspunkten aus betrachtet werden, je nach der Definition, die man von einer dauernden Emulsion gibt. Nach der einen Anschauung ist eine dauernde Emulsion eine solche, in der die Kügelchen, obgleich sie in enger Berührung miteinander stehen können, nicht zusammenfliessen und gesonderte Schichten von Öl und Wasser bilden. Vertraute Beispiele solcher Emulsionen sind Sahne, und die verschiedenen medizinischen Emulsionen von Petroleum, Lebertran und andern öligen Substanzen.

Anderseits kann die Dauerhaftigkeit einer Emulsion durch die Annäherung ihrer physikalischen Eigenschaften an diejenigen einer wahren kolloiden Lösung gemessen werden. Mit andern Worten: die Stabilität bedeutet, dass die Teilchen so klein sind, dass sie äusserst langsam an die Oberfläche emporsteigen. Es ist natürlich wesentlich, dass, wenn eine solche Emulsion dauernd in diesem Sinne sein soll, kein Zusam-

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 321 (1911).

menfliessen stattfinden darf. Denn offenbar werden die Kügelchen miteinander infolge der Brownschen Bewegung und auch infolge des Umstandes, dass die grössern Kügelchen rascher aufsteigen als die kleinern und deshalb mit den kleinern über ihnen gelegenen zusammenstossen, in Berührung kommen. Eine Emulsion dieser Art ist das Kondenswasser aus einer Dampfmaschine, in dem eine geringe Menge des Zylinderöls emulgiert ist. Solches Wasser wird, selbst wenn es monatelang steht, nicht vollkommen klar.

Die Beständigkeit von Emulsionen vom ersten Standpunkte aus ist von Pickering und andern untersucht worden. Diese fanden, dass sich eine Emulsion von reinem Öl und reinem Wasser nicht darstellen lässt, und dass zur Erzeugung einer Emulsion eine Schutzschicht von kolloidem oder anderm Material notwendig ist. In diesem Falle hängt die Stabilität weitgehend von der Schutzschicht ab, und wenn irgend eine Substanz zugefügt wird, die diese Schicht zerstört, so wird dadurch die Emulsion „entemulgiert".

Die Stabilität der Emulsionen vom zweiten Standpunkte aus hängt nicht nur von der Grösse der Teilchen in den Emulsionen, wie sie ursprünglich hergestellt worden sind, ab, sondern auch von der Änderung der Geschwindigkeitszunahme der mittlern Teilchengrösse infolge des Zusammenfliessens, welches durch Änderungen der Bedingungen, hervorgerufen durch Zusatz von Elektrolyten oder andere Ursachen, bewirkt wird. Wenn der Zusatz von Elektrolyten das Vereinigungsbestreben der Teilchen vermindert, wird die Emulsion beständiger werden, während anderseits bei Erhöhung des Vereinigungsbestrebens die Stabilität der Emulsion eine entsprechende Verminderung erfahren wird.

Einige Versuche in dieser Richtung sind von Whitney und Straw[1]) gemacht worden. Diese Autoren bestimmten den Punkt maximaler Beständigkeit von Emulsionen in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von Natronlauge. Leider sind aber keine Angaben hinsichtlich der Änderung der Teilchengrösse oder der elektrischen Ladung gemacht worden, so dass sich aus den erhaltenen Ergebnissen keine bestimmten Schlüsse ziehen liessen.

Angenommen, dass die Teilchengrösse sich nicht ändert (oder mit andern Worten, dass die Teilchen nicht unter Bildung von Aggregaten zusammenfliessen oder sich aneinander heften), hängt die Klärungsgeschwindigkeit fast gänzlich von drei Faktoren ab: dem durchschnittlichen Radius der Kügelchen, der Viskosität des Mediums und dem

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 325 (1907).

Unterschied im spezifischen Gewicht der Substanzen, welche die Kügelchen und die Flüssigkeit, in der sie suspendiert sind, bilden.

Wenn die Teilchen überaus klein sind, werden sie bis zu einem gewissen Grade bestrebt sein, sich infolge der Brownschen Bewegung, entsprechend den Gasgesetzen zu verteilen; indessen wird nach den Versuchen Perrins[1]) diese Wirkung bei Emulsionen mit Kügelchen vom durchschnittlichen Radius eines Mikrons fast sicher zu vernachlässigen sein.

Die Viskosität von verdünnten Elektrolytlösungen ist fast die gleiche wie die reinen Wassers, daher kann nur ein Faktor durch die Zugabe von Elektrolyten merklich verändert werden, nämlich die durchschnittliche Teilchengrösse.

Methode und Apparat.

Der erste Schritt bestand in der Auffindung einer Methode zur Erzielung eines quantitativen Masses der Beständigkeit einer Emulsion. Die von Whitney und Straw verwendete Methode zur Bestimmung des Punktes maximaler Beständigkeit beruhte darauf, dass man die verschiedenen Emulsionsproben nebeneinander anordnete, sie eine bestimmte Zeitlang stehen liess und mit dem Auge eine Abschätzung der relativen Trübung der verschiedenen Proben vornahm. Obgleich diese Methode den Punkt maximaler Trübung angibt, erlaubt sie uns nicht, die relative Trübung der verschiedenen Proben numerisch zu ermitteln. Um dies zu ermöglichen, wurden die Emulsionsproben wie vorher stehen gelassen, und hierauf zog man von jeder Probe vom Boden aus eine abgemessene Menge der Emulsion ab und bestimmte deren Trübung im Vergleich zu derjenigen der ursprünglichen Emulsion.

Der zur Bestimmung der Trübung benutzte Apparat bestand aus einer vereinfachten Form des Richardsschen Nephelometers[2]). Dieses Instrument war ursprünglich zum Vergleich und zur Bestimmung opalisierender Niederschläge erfunden worden und beruht auf der Messung der Lichtmenge, die von den festen Teilchen in der Flüssigkeit reflektiert wird. Das durch die feste Substanz reflektierte Licht ist proportional der Menge der suspendierten Substanz, vorausgesetzt, dass die Teilchen alle von der gleichen Grösse sind.

Das vereinfachte Nephelometer, das zu diesen Versuchen diente, ist in Fig. 1 abgebildet und bestand aus zwei Probiergläschen, deren Ränder weggeschnitten worden waren, so dass in den Röhren schwarze

[1]) Compt. rend. **146**, 967 (1908).

[2]) Amer. Chem. Journ. **31**, 235 (1904).

Papierrohre auf und ab geschoben werden konnten. Die Enden der Probiergläschen waren mit schwarzem Papier bedeckt, um Reflektion von den gekrümmten Böden aus zu vermeiden. Wenn man durch die schwarzen Röhren in die Flüssigkeit hinabsieht, sieht man nur das von den Teilchen in der Flüssigkeit reflektierte Licht. Die relative Trübung wird dann durch Auf- und Abschieben der schwarzen Röhren, bis die Menge des reflektierten Lichts oder die augenscheinliche Trübung in beiden Röhren die gleiche ist, erhalten.

Fig. 1.

Selbst für mässige Konzentrationen darf nur eine kleine Flüssigkeitssäule verwendet werden, sonst wird das aus dem niedrigern Teil reflektierte Licht durch die festen Teilchen im obern Teil des Rohrs aufgehalten. Daher wurden, abgesehen von der Verwendung kleiner Flüssigkeitssäulen, die Emulsionen in der Regel mit Wasser verdünnt, um genauere Resultate zu erzielen.

Die erhaltenen Zahlen für die relative Trübung der verschiedenen Proben dürfen nur als quantitative Angaben hinsichtlich der Trübung angesehen werden. Solche Daten sind insofern von Wichtigkeit, als sie die Grössenordnung der relativen Ölmengen in den verschiedenen Proben roh angeben, aber man darf nicht annehmen, dass der Ölgehalt der Trübung proportional ist. Dies würde der Fall sein, wenn die Ölkügelchen durchweg von der gleichen Grösse wären, indessen ist es einleuchtend, dass dort, wo das Zusammenfliessen rascher stattfindet, die Teilchen durchschnittlich grösser sein werden, als dort, wo die Vereinigung langsamer vor sich geht. Das Trübungsverhältnis von zwei Proben ist grösser als das Verhältnis der Ölgehalte, denn die Erhöhung der Teilchengrösse vermindert die Trübung der Emulsion, selbst wenn der Ölgehalt als konstant bleibend angenommen wird.

In der unbeständigern Probe vollzieht sich das Zusammenfliessen rascher, daher werden die Kügelchen grösser und steigen schneller an die Oberfläche, während ausserdem die zurückbleibenden Teilchen einen grössern Durchmesser haben als die der andern, beständigern Probe. Infolgedessen ist die Trübung verringert, erstens weil der Ölgehalt vermindert ist, und zweitens weil das zurückbleibende Öl in Gestalt von grössern Kügelchen vorhanden ist.

Die zu diesen Beständigkeitsbestimmungen benutzten Emulsionen waren soweit wie möglich reine Öl-Wasseremulsionen. Ihre Herstellung erfolgte durch Schütteln von besonders säurefreiem Zylinderöl (Gehalt

der als Ölsäure betrachteten Säure weniger als 0·03%) mit kohlensäurefreiem Wasser in ausgedämpften Jenaer Glaskolben. Nach zwei oder drei Tage währendem Schütteln wurde die Emulsion etwa eine Stunde lang stehen gelassen, um dem nicht emulgierten Öl das Aufsteigen nach der Oberfläche zu gestatten. Die untere Emulsion wurde dann abgehebert und filtriert, um die noch in der Flüssigkeit verbleibenden Kügelchen von nicht emulgiertem Öl zu entfernen. Die so hergestellte Emulsion enthält ungefähr einen Teil Öl in 10000 Teilchen Wasser, und der durchschnittliche Durchmesser der Kügelchen ergab sich zu $2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ cm. Die Konzentration des Öls soll in allen Fällen die gleiche sein, um die Vergleichbarkeit der Resultate zu sichern, denn je konzentrierter die Emulsion ist, um so häufiger wird ein Ölkügelchen mit den andern Kügelchen in Berührung kommen, sowohl infolge der Brownschen Bewegung als infolge der Schwere. Wenn daher die Bedingungen derart sind, dass die Bildung grösserer Kügelchen begünstigt wird, wird sich eine konzentriertere Emulsion viel rascher, wenigstens relativ viel rascher klären als eine weniger konzentrierte.

Der nächste Schritt bestand in der Gewinnung eines Mittels zur Ermittlung der Gleichgewichtsgrösse der Teilchen unter verschiedenen Bedingungen zum Vergleich mit den Ergebnissen für die relative Trübung, d. i. die Beständigkeit. Zu diesem Zweck wurde nach der oben beschriebenen Methode eine Emulsion hergestellt, und gleiche Volumina dieser Emulsion wurden mit gleichen Volumina von reinem Wasser und von Lösungen von *HCl* und *NaOH* verschiedener Konzentration versetzt. Die so erhaltenen Gemische schüttelte man dann in ausgedämpften Hartglasröhren eine Woche lang, nach welcher Zeit anzunehmen war, dass sich Gleichgewicht eingestellt hatte. Der mittlere Durchmesser der Kügelchen wurde hierauf mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. Um dies zu erzielen, bestimmte ich die relative Trübung verschiedener Proben von Ölemulsionen, die alle dieselbe Ölmenge enthielten, von denen aber jede das Öl in Kügelchen von verschiedener mittlerer Grösse verteilt enthielt. Die Resultate wurden graphisch dargestellt, wobei die Teilchenradien die Abszissen, die relativen Trübungen die Ordinaten bildeten. Die Trübung einer Emulsion, deren mittlerer Teilchenradius $1 \cdot 10^{-4}$ cm betrug, galt als Einheit. Aus dieser Kurve liessen sich die mittlern Radien der Kügelchen in den verschiedenen Emulsionsproben leicht bestimmen.

Bei einer Emulsion von reinem Öl und reinem Wasser, die durch Schütteln hergestellt worden ist, hängen die Zahl und die Grösse der

Kügelchen wahrscheinlich sehr weitgehend von der Oberflächenspannung und dem Kontaktpotential ab.

Daher wurde, nach der Bestimmung der Beständigkeit und der Gleichgewichtsgrösse der Teilchen in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von Säure und Alkali, die Oberflächenspannung an der Öl-Wassergrenzfläche gemessen. Dies geschah mittels der gewöhnlichen Tropfpipettenmethode, wie sie Lewis[1]) benutzt hat.

Das Kontaktpotential war für dasselbe Öl schon bestimmt worden, und daher bestand keine Notwendigkeit, die Änderung des Potentials durch Zusatz von Säure oder Alkali von neuem zu ermitteln.

Die oben skizzierten Methoden eignen sich nicht für die Untersuchung der Bedingungen, die vorliegen, wenn man sich dem isoelektrischen Punkt nähert oder ihn erreicht. In diese Bedingungen einige Einsicht zu erlangen, ist wesentlich, wenn Hardys isoelektrische Theorie der Koagulation endgültig bestätigt oder widerlegt werden soll. Da sich keine direkte Methode hierzu als brauchbar erwies, wurde eine indirekte benutzt. Diese Methode gründete sich auf die Tatsache, dass nach der Hardyschen Theorie die Koagulationsgeschwindigkeit einer kolloiden Lösung[2]) zunimmt, wenn man sich dem isoelektrischen Punkt nähert, und dass bei diesem Punkt die Koagulation sehr rasch erfolgt. Nun findet die Koagulation leicht nur in kolloiden Lösungen statt, in denen die Teilchen zu klein sind, um sich einzeln mit dem Mikroskop beobachten zu lassen. Die elektrische Ladung solch kleiner Teilchen lässt sich nur mit langsamen Methoden bestimmen, die nicht anwendbar sind, wenn man dem isoelektrischen Punkt nahekommt, weil in solchen Fällen die Koagulation erfolgt, bevor das Kontaktpotential gemessen werden kann. Wenn nun eine Emulsion von der Art derjenigen, die für die Versuche über die Stabilität und die elektrische Ladung verwendet worden sind, genommen wird, so kann der Punkt der maximalen Koagulationsgeschwindigkeit oder Vereinigungsgeschwindigkeit nicht oder nur mit grosser Schwierigkeit bestimmt werden. Indessen lässt sich die zur genauen Neutralisation der Ladungen auf den Kügelchen erforderliche Elektrolytkonzentration mit beträchtlicher Genauigkeit ermitteln. Anderseits kann die Elektrolytkonzentration, die notwendig ist, um äusserst rasche Koagulation einer kolloiden Lösung hervorzubringen, ziemlich genau gemessen werden. Dies ist von Schulze[3]), von Linder

[1]) Phil. Mag. April 1908.

[2]) Der Ausdruck „kolloide Lösung" wird durchgängig für gewöhnliche Suspensionskolloide und nicht für komplexe Emulsionskolloide wie etwa Eiweiss gebraucht.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **25**, 431 (1882).

und Picton[1]) und andern getan worden, die die Minimalkonzentration von Salzen ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle gemessen haben, die erforderlich waren, um äusserst rasche Koagulation von Arsentrisulfidlösungen zu bewirken. Sie fanden, dass die relativen Konzentrationen der Salze durch die geometrische Reihe:

$$1 : x : x^2$$

wiedergegeben wird.

Whetham[2]) hat mathematisch gezeigt, dass eine solche Beziehung zu erwarten ist, wenn man annimmt, dass zum Bewirken der Aggregierung kolloider Teilchen, die die Koagulation darstellt, eine bestimmte minimale elektrische Ladung in das Bereich einer kolloiden Gruppe gebracht werden muss, und dass ein solches Zusammentreffen mit einer gewissen minimalen Häufigkeit innerhalb der ganzen Lösung stattfinden muss.

In Teil I dieser Abhandlung[3]) habe ich darauf hingewiesen, dass Stoffe sehr verschiedener Natur alle Kontaktpotentiale von der gleichen Grössenordnung besitzen, und die sehr weitgehend durch die gleichen Faktoren beeinflusst werden. Wenn daher die Hardysche Koagulationstheorie richtig ist, sollte eine ganz ähnliche Beziehung für die Konzentrationen ein-, zwei- und dreiwertiger Salze, die erforderlich sind, die Ladung auf einem Ölkügelchen auf Null zu bringen, existieren. Und umgekehrt, wenn eine solche Beziehung besteht, so ist das ein sehr gewichtiger Hinweis darauf, dass bei den kolloiden Lösungen die Koagulation von der Neutralisation der von den Teilchen getragenen Ladungen herrührt, und dass, wenn die Ladung auf den Teilchen Null ist, die Koagulation mit der höchsten Geschwindigkeit verläuft.

Experimentelle Ergebnisse.

Für die Beständigkeitsversuche wurden 25 ccm Emulsion mit 25 ccm reinem Wasser oder verschieden konzentrierten Lösungen von *NaOH* und *HCl* vermischt.

Die verschiedenen Proben blieben dann eine Woche lang in Probiergläschen stehen, worauf 10 ccm vom Boden jedes Probiergläschens abpipettiert wurden, um an jeder Probe die relative Trübung festzustellen. Um schliesslich diese Trübungen mit derjenigen der Proben vor dem Stehenlassen zu vergleichen, wurden sie mit derjenigen einer Emulsionsprobe verglichen, der nur Wasser zugesetzt worden war, und die

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 63 (1895).
[2]) Phil. Mag. [5] **48**, 474 (1899).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 321 (1911).

vor der Prüfung stark geschüttelt worden war, damit die Anfangsbedingungen nach Möglichkeit reproduziert sein sollten. Die Trübung dieser Probe nach dem Schütteln wurde gleich der Einheit gesetzt und diejenige der andern Proben in Bruchteilen davon ausgedrückt.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 angegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Die Gleichgewichtsgrösse der Teilchen wurde dann bestimmt, indem man 10 ccm Proben der Emulsion nahm, jede derselben mit 10 ccm von Lösungen verschiedener Konzentrationen versetzte und eine Woche lang schüttelte. Nach Ablauf dieser Zeit wurde bei einigen der Proben der durchschnittliche Radius auf die beschriebene Weise bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1.

Relative Beständigkeit gemessen durch die Trübung von Emulsionen von besonders säurefreiem Öl in Gegenwart von *NaOH* und *HCl*.

Lösung	Trübung verglichen mit der ursprünglichen Emulsion vor dem Stehenlassen
$^1/_{10}$-norm. *HCl*	0·16
$^1/_{50}$-norm. *HCl*	0·18
$^3/_{400}$-norm. *HCl*	0·31
Reine Emulsion	0·74
$^1/_{1000}$-norm. *NaOH*	0·87
$^1/_{500}$-norm. *NaOH*	0·78
$^1/_{200}$-norm. *NaOH*	0·74
$^1/_{18}$-norm. *NaOH*	0·48

Tabelle 2.

Änderung der Teilchengrösse mit der Änderung der Konzentration von *NaOH* und *HCl*.

Lösung	Radius in cm $\times 10^4$
$^1/_{100}$-norm. *HCl*	49
$^1/_{500}$-norm. *HCl*	1·7
Neutral	1·0
$^1/_{1000}$-norm. *NaOH*	0·46
$^1/_{200}$-norm. *NaOH*	0·60
$^1/_{100}$-norm. *NaOH*	0·70
$^1/_{20}$-norm. *NaOH*	3·60

Zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannungen des Öls mit *NaOH*- und *HCl*-Lösungen verschiedener Konzentrationen wurde die Tropfpipette benutzt. Die Spannung wird dem Gewicht eines Tropfens proportional gesetzt und ist daher der Tropfenzahl umgekehrt proportional. Die absolute Spannung wurde dann mittels der Lohnstein-Kohlrauschschen Formel, wie sie von Lewis[1]) abgeändert worden

[1]) Phil. Mag. April 1908.

ist, berechnet. Die Oberflächenspannung, sowohl die relative wie die absolute, wurde in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3.

Lösung	Tropfenzahl	Relative Spannung	Absolute Spannung in Dynen/cm
$^1/_{10}$-norm. *HCl*	116	1·00	33·6
$^1/_{50}$-norm. *HCl*	116	1·00	33·6
$^1/_{500}$-norm. *HCl*	115·5	1·002	33·5
Neutral	116	1·00	33·6
$^1/_{500}$-norm. *NaOH*	117	0·995	33·3
$^1/_{50}$-norm. *NaOH*	123	0·942	31·7
$^1/_{20}$-norm. *NaOH*	124	0·934	31·4

Zum bequemen Vergleich der Daten über die Beständigkeit, die Teilchengrösse und die Oberflächenspannung mit dem Kontaktpotential an der Öl-Wassergrenzfläche sind die Zahlen für die Änderung des Potentials mit der Änderung der *HCl*- und *NaOH*-Konzentrationen in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Änderung des Kontaktpotentials mit der Änderung der Elektrolytkonzentration.

Konzentration in Mol pro Liter	Kontaktpotential in Volt (Dielektrizitätskonstante = 81 gesetzt)						
	NaCl	$CuCl_2$	$AlCl_3$	$CuSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$	*HCl*	*NaOH*
0	— 0·053	— 0·053	— 0·053	— 0·053	— 0·053	— 0·053	— 0·053
0·000166	—	—	— 0·015	—	—	—	—
0·00033	—	—	+ 0·0035	—	— 0·0317	—	—
0·0005	—	— 0·0305	—	—	—	—	— 0·070
0·00066	—	—	+ 0·019	—	— 0·018	—	—
0·001	— 0·052	— 0·019	—	— 0·029	—	— 0·036	— 0·072
0·00133	—	—	—	—	— 0·0005	—	—
0·002	— 0·050	—	—	—	—	—	— 0·068
0·005	—	— 0·0035	—	— 0·0063	—	— 0·0185	—
0·01	— 0·024	+ 0·00046	—	—	—	— 0·0088	— 0·042
0·02	—	—	—	— 0·0013	—	—	—
0·025	—	—	—	—	—	— 0·0022	—
0·04	—	—	—	0·0	—	—	—
0·05	— 0·012	+ 0·0037	—	—	—	—	— 0·022
0·1	—	—	—	—	—	0·0	—
0·2	— 0·0044	—	—	—	—	—	—
0·4	0·0	—	—	—	—	—	—

Alle obigen Daten sind zusammen in Fig. 2 graphisch dargestellt, um den Vergleich zu erleichtern.

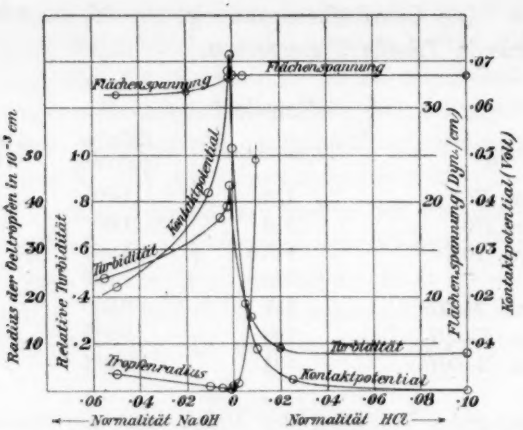


Fig. 2.

Die Daten, die zur Herstellung der Kurven für das Kontaktpotential und die Konzentration für $NaCl$, $CuCl_2$, $AlCl_3$, $CuSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ notwendig sind, finden sich in Tabelle 4, und die entsprechenden Kurven gibt Fig. 3, ausgenommen die vollständige Kurve für $NaCl$, die in Fig. 4 dargestellt ist.

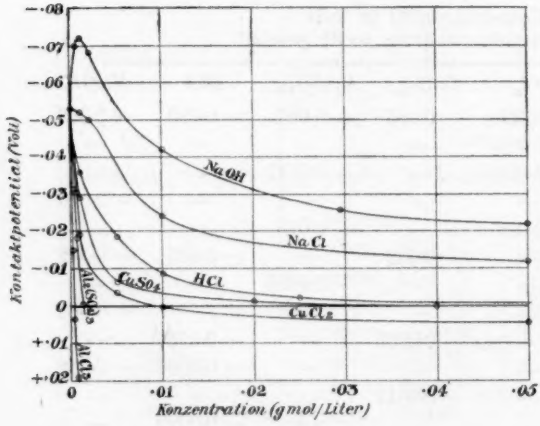


Fig. 3.

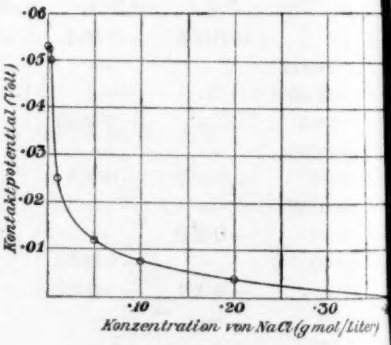


Fig. 4.

Die Konzentrationen sind in Molen pro Liter angegeben, so dass gleiche Konzentrationen gleichen Anzahlen positiver Atome pro Volumeinheit entsprechen. Die Konzentrationen müssen auf diese Weise ausgedrückt werden, damit die relativen Konzentrationen, die erforderlich sind, um die Ladung auf Null zu bringen, mit den von Schulze[1]),

[1]) Loc. cit.

Whetham[1]) und andern im Zusammenhang mit der Koagulation kolloider Lösungen beobachteten Resultaten verglichen werden können.

Nach den Kurven sind die dem isoelektrischen Punkt entsprechenden Konzentrationen der Metallchloridlösungen die folgenden:

$AlCl_3$	0·00026
$CuCl_2$	0·0089
$NaCl$	0·40

Das Verhältnis dieser Konzentrationen ist:

$$1 : 34{\cdot}2 : 1540,$$

und die nächstliegende geometrische Reihe ist:

$$1 : 39 : 1521.$$

Ähnlich sind bei den Sulfaten die entsprechenden Konzentrationen:

$Al_2(SO_4)_3$	0·00135
$CuSO_4$	0·040

Das Verhältnis dieser Konzentrationen ist:

$$1 : 29{\cdot}6.$$

Bei dem Sulfat eines einwertigen Metalls hemmt das zweiwertige Ion die neutralisierende Wirkung in solchem Masse, dass der isoelektrische Punkt bei Benutzung des hier verwendeten Apparats und der verwendeten Methode nicht erreicht wird, wenn man die Konzentration soweit wie möglich steigert. Diese Grenzkonzentration beträgt ungefähr $^1/_2$-Normalität, und bei Benutzung einer $^2/_5$-norm. Lösung zur Bestimmung des isoelektrischen Punkts für $NaCl$ erwies es sich schon als sehr schwierig, Gasentwicklung an den Elektroden zu verhindern.

Erörterung der Resultate.

Die Kurve für die Stabilität einer Emulsion bei verschiedenen Konzentrationen von Säure und Alkali zeigt einen ausgesprochenen Maximalpunkt, entsprechend einer Alkalikonzentration von ungefähr $^1/_{1000}$-Normalität. Das Bestehen eines solchen Maximalpunkts ist schon von Whitney und Straw, von Bredig und andern beobachtet worden.

Whitney und Straw[2]) fanden bei Benutzung von Terpentinemulsionen, dass der Punkt maximaler Beständigkeit einer Konzentration von 0·0008-norm. $NaOH$ entsprach. Mit Carvon wurde die maximale Beständigkeit bei 0·0002-norm. Alkali erreicht. Ein ähnliches Resultat ergab sich mit Suspensionen von Kaolin und Russ, in welchen Fällen die Punkte maximaler Stabilität den Konzentrationen 0·0004- und 0·001-norm. $NaOH$ entsprachen.

[1]) Loc. cit.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 325 (1907).

Ferner hat Bredig gezeigt, dass kolloides Gold oder Platin, wie es nach der Lichtbogenmethode unter Wasser hergestellt wird, durch Zusatz einer Spur Alkali, entweder *NaOH* oder *KOH*, eine viel grössere Beständigkeit gewinnt. Eine Konzentration von 0·001-Normalität gab die höchste Wirkung, und grössere Konzentrationen verminderten die Beständigkeit.

Leider sind bei der Herstellung der Emulsionen und Suspensionen keine weitgehenden Vorsichtsmassregeln beobachtet worden, um reine Materialien zu erhalten, so dass auf die genauen Zahlen kein grosses Gewicht gelegt werden kann. Immerhin scheint das allgemeine Resultat zu sein, dass der Punkt maximaler Beständigkeit oder maximalen Kontaktpotentials in verdünnt alkalischen Lösungen, von 0·0002- bis 0·001-Normalität, erreicht wird, was in Übereinstimmung mit der Beständigkeitskurve steht, die in dem vorliegenden Fall für die nahezu säurefreie Ölemulsion erhalten worden ist.

Daher findet sich bei Suspensionen, Emulsionen und kolloiden Lösungen von Stoffen, die mit in den Medien enthaltenen Substanzen nicht chemisch reagieren, das Beständigkeitsmaximum in neutralen oder sehr schwach alkalischen Lösungen.

Der Grund für diese Tatsache zeigt sich, gemäss der sehr engen Beziehung zwischen der Beständigkeit und dem Berührungspotential, in der Erhöhung des letztern durch Zusatz kleiner Alkalimengen. In der Tat scheint die Stabilität in strenger Abhängigkeit von dem Kontaktpotential zu stehen.

Die Beziehung zwischen Beständigkeit und Kontaktpotential ist von einer Anzahl von Experimentatoren erörtert worden. So bestimmte Burton[1]) die Änderung der von kolloiden Silberpartikelchen getragenen Ladung, wenn variierende Mengen von $Al_2(SO_4)_3$ zugefügt wurden. Er beobachtete, dass in der Nachbarschaft des isoelektrischen Punkts die Stabilität viel geringer war, als wenn das Berührungspotential höhere Werte hatte. Diese Änderung der Beständigkeit muss von einer Erhöhung des Vereinigungsvermögens bei Verminderung des Kontaktpotentials auf Zusatz von Elektrolyten herrühren. Wenn das Vereinigungsvermögen etwas erhöht wird, sollte die Grösse der Teilchen entsprechend zunehmen.

Leider stehen keine Daten über die Änderung der Teilchengrösse einer Emulsion oder Suspension bei Zusatz von Elektrolyten zur Verfügung. Indessen ist die Tatsache, dass die Teilchen einer kolloiden Lösung allmählich an Grösse zunehmen, wenn man sich dem Koagu-

[1]) Phil. Mag. [4] **12**, 472 (1906).

lations- oder dem Fällungspunkt (wahrscheinlich auch dem isoelektrischen Punkt) nähert, von einer Anzahl von Beobachtern bemerkt worden. So fanden Picton und Linder[1]), dass die Teilchen einer kolloiden Arsentrisulfidlösung allmählich an Grösse zunehmen, wenn man an den Koagulations- oder Fällungspunkt gelangt. Sie bemerkten dasselbe Verhalten auch bei kolloidem Eisenhydroxyd[2]).

Ferner zeigte Hardy[3]), dass in kolloiden Eiweisslösungen die Teilchen an Grösse zunehmen, wenn man sich dem isoelektrischen Punkt nähert, indem man entweder freie Säure oder freies Alkali entzieht.

Nun befinden sich in einer kolloiden Lösung oder feinen Aufschlämmung die Teilchen infolge der Brownschen Bewegung alle in raschen Vibrationen, und sie werden miteinander wiederholt in Berührung kommen. Wenn die Lösung beständig ist, werden die Teilchen in keiner Weise zusammenfliessen oder sich vereinigen, sondern sie werden einfach voneinander abprallen. Der Schlüssel zur Frage der Kolloidfällung liegt in der Ursache, aus welcher sich diese Teilchen unter gewissen Bedingungen vereinigen und nicht unter andern.

Bredig[4]) hat versucht, die Erscheinungen der kolloiden Koagulation auf Grund der Oberflächenspannungsänderungen infolge von Änderungen des Kontaktpotentials zu erklären. Er wies zur Erklärung auf das Lippmannsche Phänomen hin, das darin besteht, dass die Oberflächenspannung einen Maximalwert annimmt, wenn das Berührungspotential Null beträgt, und dass daher die Neigung zweier Teilchen, zusammenzufliessen, am grössten ist, wenn der isoelektrische Punkt erreicht wird. Nach dieser Theorie hängt die Koagulationsgeschwindigkeit ausschliesslich von der Oberflächenspannung ab, und überdies erklärt diese Theorie in keiner Weise die Erzeugung dauernd beständiger kolloider Lösungen, denn wenn diese Anschauung zutrifft, muss ein Zusammenfliessen immer stattfinden, und die Neutralisation der elektrischen Ladung erhöht nur die Geschwindigkeit des Zusammenfliessens oder der Koagulation durch Erhöhung der Oberflächenspannung.

Diese beiden Schlussfolgerungen widersprechen direkt den experimentellen Tatsachen. Dauernd beständige kolloide Lösungen sind wohlbekannt, und die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate zeigen,

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 148 (1892).
[2]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1906 (1905).
[3]) Proc. Roy. Soc. **66**, 110 (1900).
[4]) Anorganische Fermente.

dass die Koagulationsgeschwindigkeit nicht von der Oberflächenspannung abhängt, sondern vom elektrischen Potential an der Oberfläche der Teilchen. So wurde die Oberflächenspannung des Öls gegen *HCl* verschiedener Konzentrationen gemessen, und sie erwies sich als innerhalb der Versuchsfehler nicht veränderlich, während die Beständigkeit durch den Zusatz von Säure ungeheuer vermindert wird. Es sei bemerkt, dass die gemessene Oberflächenspannung nicht nur die Kohäsionsspannung ist, sondern die algebraische Summe der Kohäsionskräfte und der elektrischen Abstossung. Es muss angenommen werden, dass der Zusatz von Elektrolyten die Kohäsionsspannung nicht merklich beeinflussen wird, und daher erscheint der elektrische Faktor als bei der Gesamtoberflächenspannung vernachlässigbar. Eine Bestätigung dieser Ansicht ergibt sich aus der numerischen Berechnung der Grösse der elektrischen Kraft, die der Kohäsionsspannung entgegenwirkt. Für eine annähernd ebene Oberfläche ist der Wert dieser Kraft $2\pi\rho^2 d$, wo ρ die Dichte der elektrischen Ladung in elektrostatischen Einheiten und d die Entfernung zwischen den beiden Teilen der elektrischen Doppelschicht ist.

Die elektrische Ladung auf den Ölkügelchen hatte sich zu $2{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$ elektrostatische Einheiten, und der durchschnittliche Radius zu $1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ cm ergeben, daher beträgt die Dichte der elektrischen Ladung 16·3 elektrostatische Einheiten/cm.

Aus der elektrischen Ladung und dem Kontaktpotential an der Oberfläche der Ölkügelchen lässt sich der Wert von d leicht berechnen mittels wohlbekannter Formeln, unter der Annahme, dass das Ölkügelchen aus einer geladenen Kugel besteht, welche von einer konzentrischen Schale von aus Wasser ($D = 81$) bestehendem Dielektrikum umgeben ist, welche die Ladung auf dem Kügelchen von der andern Ladung, die den andern Teil der Doppelschicht bildet, trennt. Unter dieser Annahme ist $d = 6{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ cm.

Aus diesen Zahlen für ρ und d ergibt sich die der Kohäsionsspannung entgegenwirkende elektrische Kraft zu $1{\cdot}04 \cdot 10^{-2}$ Dynen pro cm. Die Gesamtspannung beträgt 33·6 Dynen pro cm, so dass der elektrische Faktor hinsichtlich seiner Wirkung auf die Oberflächenspannung vollkommen vernachlässigt werden kann und durchaus unzureichend ist, um die Änderungen der Beständigkeit hervorzurufen, wie sie Bredig annahm.

Perrin[1]) benutzte eine modifizierte Gestalt derselben Formel, um einen Ausdruck für den elektrischen Faktor in der Oberflächenspan-

[1]) Journ. Chim. Phys. **3**, 50 (1907).

nung eines kolloiden Teilchens zu erhalten. Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem Helmholtzschen nur dadurch, dass er den Krümmungsradius berücksichtigt, der bei der Betrachtung der Spannung annähernd ebener Oberflächen einen zu vernachlässigenden Faktor darstellt.

Es kann eingewendet werden, dass ein kolloides Teilchen einen sehr kleinen Krümmungsradius besitzt, und dass ihm wahrscheinlich, wie Donnan hervorgehoben hat[1]), eine kleinere Oberflächenspannung zukommt als einer Oberfläche, die annähernd eben ist.

Indessen sind die Teilchen der in der vorliegenden Arbeit benutzten Emulsion verhältnismässig gross (Durchmesser $= 2 . 10^{-4}$ cm), und die Spannung an ihrer Oberfläche wird fast sicher von der gleichen Grössenordnung sein wie an einer ebenen Oberfläche. Daher muss angenommen werden, dass die Oberflächenspannung der Ölkügelchen einer Emulsion von der elektrischen Ladung praktisch unabhängig ist. Deshalb muss eine andere Erklärung als die Änderung der Oberflächenspannung gefunden werden, um die enge Abhängigkeit der Beständigkeit einer Ölemulsion von dem Kontaktpotential an der Oberfläche der Teilchen zu rechtfertigen.

Wahrscheinlich ist die richtige Erklärung der erhaltenen Resultate die von Prof. F. G. Donnan vorgeschlagene, nämlich, dass die Gegenwart einer elektrischen Doppelschicht die beiden Teilchen verhindert, in wirkliche Berührung zu kommen, wenn nicht die kinetische Energie des Zusammenpralls der beiden Teilchen ausreicht, um ein Durchbrechen der elektrischen Doppelschicht zu ermöglichen, und so die Partikelchen befähigt, bei einer Emulsion zusammenzufliessen oder bei einem gewöhnlichen Suspensionskolloid aneinander zu haften. Je grösser das Berührungspotential ist, um so stärker wird die Doppelschicht sein, und um so geringere Aussicht werden die beiden miteinander zusammenprallenden Teilchen haben, zusammen zu fliessen oder aneinander zu haften.

Eine bedeutsame Bestätigung dieser Ansicht geben die im Zusammenhang mit den isoelektrischen Punkt gewonnenen Daten. Nach der obigen Theorie macht sich, wenn die Ladung Null beträgt, kein Widerstand gegen die Kräfte, die ein Zusammenfliessen oder eine Aggregierung hervorzubringen trachten, geltend, so dass bei einer kolloiden Lösung, in der alle Teilchen in rascher Bewegung und Schwingung begriffen sind, äusserst rasch Koagulation eintritt. Das gleiche würde zweifellos auch für eine Emulsion zutreffen, stünde dem nicht der Umstand entgegen, dass wegen der verhältnismässig beträchtlichen Grösse

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 735 (1901).

der Teilchen ihre Brownsche Bewegung so unerheblich ist, dass die Partikelchen nur gelegentlich miteinander in Berührung kommen. Alle erhaltenen Resultate weisen indessen auf die Tatsache, dass die Ölkügelchen in einer Emulsion und die Teilchen einer kolloiden Lösung in bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften durchaus ähnlich sind. So ist die geometrische Reihe, die für die Konzentration der Chloride ein-, zwei- und dreiwertiger Salze erhalten wurde, welche erforderlich waren, um die Ladung der Ölkügelchen gerade zu neutralisieren:

$$1:39:1521,$$

während Schulze, der ebenfalls Chloride verwendete, aus den Konzentrationen ein-, zwei- und dreiwertiger Salze, deren es zur Koagulation einer kolloiden Arsentrisulfitlösung bedurfte, die Reihe:

$$1:40:1600$$

erhielt. Wenn Sulfate ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle verwendet wurden, war die Reihe für Ölemulsionen:

$$1:29{\cdot}6:——,$$

für Arsentrisulfid:

$$1:32:1024.$$

In beiden Fällen liegt die Übereinstimmung wohl innerhalb der Fehlergrenzen.

Hinsichtlich der Reihen, die durch Bestimmung des isoelektrischen Punkts einer Emulsion erhalten werden, ist zu bemerken, dass das Bestehen einer solchen nahen Übereinstimmung zwischen den beiden Verhältnisgruppen davon abhängt, dass in demjenigen Punkte die Konzentration gemessen wird, in welchem die Ladung genau Null ist. Wenn z. B. die auf der Kurve gewählten Punkte eine Verminderung der Ladung um 90 anstatt um 100% oder mit andern Worten ein Berührungspotential von 0·005 Volt darstellen, so werden die entsprechenden Konzentrationen:

$AlCl_3$	0·00022
$CuCl_2$	0·004
$NaCl$	0·16

so dass das Verhältnis 1 : 18·2 : 730 beträgt;

$Al_2(SO_4)_3$	0·00115
$CuSO_4$	0·0064

so dass das Verhältnis 1 : 5·6 ist.

Diese Verhältniszahlen stimmen nicht im mindesten mit denjenigen überein, die bei der Koagulation kolloider Lösungen erhalten worden sind. Daher spricht alles dafür, dass die von Schulze und von Linder

und Picton erhaltenen geometrischen Reihen den Konzentrationen entsprechen, die erforderlich sind, um die Ladung auf Null zu vermindern und alle der Koagulation entgegenstrebenden Kräfte zu eliminieren, so dass die Lösungen fast augenblicklich koagulieren. Eine weitere Bestätigung dieser Theorie liefern die Ergebnisse von Whitney und Ober[1]), die fanden, dass die bei der Koagulation einer bestimmten Menge eines negativen Kolloids niedergerissene Menge verschiedener Metalle im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte stehen, und dass für jedes gegebene Metall das mitgerissene Gewicht des letztern der Kolloidmenge proportional ist und nicht von der Konzentration des Salzes des Metalls abhängt. Unter der Annahme der Richtigkeit der obigen Beziehungen war es, dass Whetham seine mathematische Erklärung der von Schulze und andern erhaltenen Resultate entwickelte.

Indem wir zu einer weitern Erörterung der Daten zurückkehren, die im Zusammenhang mit der Beständigkeit und der Grösse der Teilchen angegeben worden sind, ist hervorzuheben, dass die Wirkung der elektrischen Doppelschicht noch ausgesprochener in den Versuchen über die Grösse der Teilchen als in denjenigen über die Beständigkeit ist. Die erhaltene Teilchengrösse ist diejenige, die dem Gleichgewichtszustand zwischen der Geschwindigkeit des Zerreissens infolge des heftigen Schüttelns und der Geschwindigkeit des Zusammenfliessens infolge der Wirkung der Oberflächenspannung entspricht.

Offenbar wird die Zerreissgeschwindigkeit um so grösser sein, je grösser die Teilchen sind, und die Geschwindigkeit des Zusammenfliessens wird um so höher sein, je kleiner die Teilchen sind, da mehr von ihnen da sein werden. In den Versuchen wurden alle Proben zusammen geschüttelt, so dass die zerteilenden Kräfte des Schüttelns in allen Fällen die gleichen waren. Die Geschwindigkeit des Zusammenfliessens muss daher sehr erheblich durch das Berührungspotential beeinflusst werden, damit so grosse Änderungen in der Durchschnittsgrösse der Kügelchen auftreten. Die auf diese Weise erhaltenen Gleichgewichtsgrössen zeigen sich annähernd umgekehrt proportional den Quadraten des Kontaktpotentials, wie sich aus Tabelle 5 ergeben wird.

Die Tatsache, dass die Werte von r in alkalischen Lösungen kleiner sind als die mit entsprechenden Kontaktpotentialen auf der Säureseite erhaltenen, lässt sich leicht erklären, wenn man in Betracht zieht, dass die durch die Erniedrigung der Oberflächenspannung erzeugte adsorbierte Schicht, sei es entweder von Seife oder von *NaOH*, auf die von

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 842 (1901).

Donnan[1]) angegebene Weise dahin bestrebt sein wird, die Teilchen am Zusammenfliessen zu hindern. Ferner ist der mit $^1/_{500}$-norm. *HCl* erhaltene Durchmesser wahrscheinlich zu klein, infolge teilweiser Neutralisation der *HCl* durch aus dem Glase gelöstes Alkali.

Dass sich die Grösse umgekehrt wie die zweite Potenz des Kontaktpotentials ändern sollte und nicht nach irgend einer andern Potenz, beruht wahrscheinlich auf zufälligen Bedingungen, und es lassen sich aus einer derartigen Beziehung keinerlei Schlüsse ziehen, ausgenommen, dass die Fähigkeit des Zusammenfliessens viel rascher wächst, als das Kontaktpotential abnimmt. Ähnlich nimmt die Beständigkeit sehr rasch mit der Abnahme des Kontaktpotentials ab, und umgekehrt. Obgleich die elektrische Doppelschicht praktisch der einzige Faktor ist, der die Beständigkeit einer Emulsion von reinem Öl und reinem Wasser und von ähnlichen Suspensionen oder kolloiden Lösungen bestimmt, treten andere Faktoren auf, wenn Adsorption an der Oberfläche der Teilchen stattfindet, oder wenn sich zwischen der kolloiden Substanz und den in dem Lösungsmittel vorhandenen Elektrolyten eine chemische Wechselwirkung geltend macht. Der Effekt der Adsorption bei der Verhütung der Vereinigung zweier Teilchen beruht wahrscheinlich zum Teil auf rein mechanischen Wirkungen und zum Teil auf der Bestätigung kapillarer Kräfte, die auftreten, wenn die adsorbierten Schichten auf den beiden Teilchen miteinander in Berührung geraten[2]).

Wo sich chemische Wirkungen geltend machen, werden völlig andere Erscheinungen beobachtet als bei einer Emulsion oder ähnlichen Suspension oder Lösung. So sind kolloide Lösungen derartiger Stoffe wie Eiweiss oder Globulin nur in alkalischen oder sauren Flüssigkeiten beständig und koagulieren, wenn die Lösung neutral gemacht wird[3]). In diesen Fällen sind Elektrolyte zur Lösung dieser Verbindungen erforderlich, und Säuren oder Alkalien haben ein weit grösseres Lösungsvermögen als die entsprechenden Salze[4]). Dieses Verhalten ist gerade das entgegengesetzte von dem bei Emulsionen beobachteten und beruht auf dem Umstand, dass die kolloide Substanz unter Salzbildung mit der Säure oder dem Alkali in den Medien reagiert. Diese Salze dissociieren dann so, dass das das Globulin oder Eiweiss enthaltende Radikal als Ion wandert[5]). Beständige Lösungen von Eiweiss oder Globulin

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 42 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 42 (1899).
[3]) Hardy, Proc. Roy. Soc. **61**, 110 (1900); **79**, 413 (1907).
[4]) Hardy, Journ. of Physiol. **26**, 29 (1903).
[5]) Hardy, Proc. Roy. Soc. **79**, 413 (1907).

werden sowohl mit Säure als mit Alkali erhalten, da jene Stoffe amphoter sind.

Eine ähnliche Wirkung tritt wahrscheinlich bei kolloiden Lösungen von Ferrihydroxyd, Kieselsäure und ähnlichen Stoffen auf. So weist Noyes[1]) darauf hin, dass jedes Aggregat von Ferrihydroxydmolekülen in ein oder mehrere gewöhnliche Hydroxylionen und ein restliches, positiv geladenes kolloides Teilchen dissociieren kann, und jedes Aggregat von Kiesel- oder Zinnsäuremolekülen dissociiert in ein oder mehrere Wasserstoffionen und ein restliches, negativ geladenes kolloides Teilchen.

Die Wirkung dieser beiden Faktoren, nämlich der Adsorption und der chemischen Wirksamkeit auf die Beständigkeit von Emulsionen ist bereits beobachtet worden. Die Verwendung eines Stoffs, der an der Öl-Wasseroberfläche adsorbiert wird, um Emulgierung hervorzubringen, ist so wohl bekannt, dass es nicht notwendig ist, im einzelnen darauf einzugehen.

Der Einfluss chemischer Wirkungen auf die Beständigkeit von Emulsionen zeigt sich, wenn die auf der Oberfläche des Öls adsorbierte Substanz mit den im Wasser vorhandenen Elektrolyten reagiert. So kann, wenn amphotere Stoffe auf der Oberfläche der Ölkügelchen adsorbiert werden, die Emulsion in Gegenwart von Säure und Alkali beständig sein.

Moore und Krumbholz[2]) haben gezeigt, dass, wenn zu einer Lösung von Alkali-Eiweiss, das Olivenöl emulgiert hält, eine Mineralsäure, wie *HCl*, in genügender Menge hinzugefügt wird, um das gefällte Alkali-Eiweiss wieder aufzulösen, die Emulsion dadurch nicht stört wird, sondern selbst in stark saurer Lösung bestehen bleibt. In diesem Falle sind die Ölkügelchen von einer adsorbierten geladenen Schicht von Proteid umgeben, und die Emulsion ist daher stabil sowohl wegen der schützenden Haut als auch wegen der elektrischen Ladung.

Zusammenfassung.

Die hauptsächlichsten in dieser Mitteilung festgestellten und wiedergegebenen Resultate sind die folgenden:

1. Die Beständigkeit einer reinen Öl-Wasseremulsion hat ihr Maximum, wenn das Kontaktpotential ein Maximum erreicht, d. h. in verdünnt alkalischer Lösung.

2. Die Beständigkeit wird durch Zusatz von Säure oder Alkali in

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 85 (1906).

[2]) Journ. of Physiol. **54**, 22 (1898).

konzentrierterer als in 0·001-norm. Lösung vermindert, und zwar in einem Betrage, der der Abnahme des Kontaktpotentials, welche durch einen solchen Zusatz hervorgebracht wird, entspricht.

3. Die Beständigkeit einer reinen Öl-Wasseremulsion hängt sehr weitgehend von dem Kontaktpotential an der Öl-Wassergrenzfläche und gar nicht von dem Werte der Oberflächenspannung ab.

4. Die Abnahme der Stabilität mit abnehmendem Kontaktpotential rührt von einer Abnahme der Stärke der elektrischen Doppelschicht her, so dass letztere leichter zerrissen werden kann, um den Teilchen im Falle einer Emulsion ein Zusammenfliessen oder im Falle eines Suspensionskolloids ein Aneinanderhaften zu gestatten.

5. Die Konzentration von Salzen ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle, die erforderlich sind, um die Ladung auf den Kügelchen auf Null zu reduzieren, stehen im selben Verhältnis zueinander wie die Mindestkonzentrationen derselben Salze, die notwendig sind, um praktisch augenblickliche Koagulation einer kolloiden Lösung hervorzubringen.

6. Die Beständigkeit eines Suspensionskolloids hängt in sehr hohem Masse von dem Kontaktpotential an der Oberfläche der Teilchen ab und fast gar nicht von Änderungen der Oberflächenspannung, und wenn das Berührungspotential abnimmt, nimmt auch die Beständigkeit ab, bis, sobald das Kontaktpotential den Wert Null erreicht, auch die Beständigkeit Null wird, und das Kolloid mit der Höchstgeschwindigkeit koaguliert.

Zum Schluss ergreife ich die Gelegenheit, Prof. Donnan für seine Unterstützung und die vielfache Anregung im Laufe dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Muspratt Laboratory of Physical and Electrochemistry.
Januar 1911.

Die Neutralisationskurven und Dissociationskonstanten von Schwefelsäure und Citronensäure.

Von

J. E. Enklaar.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 12.)

Zur genauen Bestimmung der Stärke der Säuren sind in neuerer Zeit mehrere Methoden angewandt worden — von denen die Bestimmung der Leitfähigkeit in erster Linie zu nennen ist —, welche den Gehalt an H-Ionen auf bekannte Weise abzuleiten gestatten. Es ist aber ersichtlich, dass eine direkte Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentrationen bei verdünnten Säuren die besten Aussichten zur Ermittlung der Dissociationskonstanten bietet. Verdünnte Säuren gehorchen bekanntlich dem Massenwirkungsgesetze ziemlich gut. Mit der Formel von Nernst:

$$E = \frac{RT}{n} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

kann man rechnerisch aus der experimentell bestimmten elektromotorischen Kraft eines Konzentrationselements das Verhältnis der Ionenkonzentration ermitteln. Mehrere Forscher, unter welchen Sörensen und Jahn einen hervorragenden Platz einnehmen, haben auf diese Weise die Wasserstoffkonzentration vieler Säuren bestimmt.

Soweit einbasische Säuren in Betracht kommen, stimmen die Ergebnisse im allgemeinen befriedigend mit denen überein, welche die Leitfähigkeits- und Gefrierdaten ergeben haben. Schwieriger wird die Sache, wenn es sich um mehrbasische Säuren handelt. Die elektrolytische Dissociation ist hier nicht mehr eindeutig. Sie kann nach mehrern Schemen gleichzeitig stattfinden. Hier können die Neutralisationskurven, durch stufenweise Neutralisation erhalten, wichtige Dienste erweisen. Zuerst sind solche Kurven von Böttger konstruiert worden[1]). Seitdem hat man Apparate und Methoden verbessert. Neuerdings hat Jellinek der Dissociation der Schwefelsauerstoffsäuren eine sehr wichtige

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 253 (1897).

Dr. Ringer bestimmte die Neutralisationskurve der Phosphorsäure. Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 351 (1910).

Studie gewidmet[1]). Er berechnete aus Leitfähigkeitsdaten von Jones, Douglas und Drucker für die Dissociationskonstante der Schwefelsäure zwischen 15 und 25° als wahrscheinlichsten Wert 0·013. Die Konstante soll nicht stark von der Temperatur beeinflusst werden. Drucker berechnete aus einer grossen Anzahl Daten für die genannte Grösse die Zahl 0·017 bei 18°[2]).

Es fragt sich nun, ob sich aus Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentrationen mittels der Gaselektrode dasselbe Verhalten der Schwefelsäure ergibt. Zur Beantwortung dieser Frage wurde die Neutralisationskurve der Schwefelsäure ermittelt.

Die Messung der E. K. geschah nach dem Kompensationsverfahren, wobei ein Galvanometer nach d'Arsonval benutzt wurde. Die zwei Rheostaten hatten Widerstände bzw. von 1000 bis 1 Ohm und von 10000 bis 1000. Von den letzten wurden nur 1000 Ohm eingeschaltet. Zwischen den Ausschlägen nach beiden Seiten bei einer Differenz von 1 Ohm in dem erst genannten Rheostaten wurde interpoliert. Die Messungen geschahen im Thermostaten bei 18°. Als Arbeitselement diente ein Akkumulator von 60 Ampèrestunden, dessen E. K. bei jeder Messung mittels eines Kadmiumnormalelements bestimmt wurde.

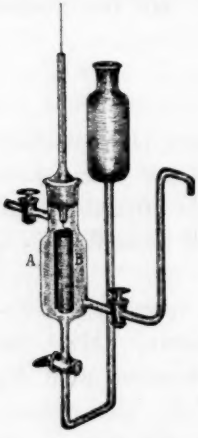


Fig. 1.

Fig. 2.

Meine Gaselektrode hatte nahezu die Form, welche Dr. Ringer für die Bestimmung der Alkalinität des Meereswassers benutzte[3]) (siehe Fig. 1). Der Gasraum (*A*) war 30 ccm, das Flüssigkeitsvolumen 10 ccm. Die Elektrode ragte zu $^1/_3$ oder $^1/_4$ in die Flüssigkeit hinein. Das Platin (*B*) hatte eine Oberfläche von 3.4 qcm, war abgerieben, im Gasgebläse geglüht, mit *KOH*, Chromsäuremischung und Wasser ausgekocht und mit der Lösung von Lummer und Kurlbaum plati-

[1]) Das Hydrosulfit. Teil I. Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten von Dr. Karl Jellinek, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Danzig. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **17**, 112 (1911).

[2]) Z. f. Elektrochem. **17**, 402 (1911).

[3]) W. E. Ringer, Die Alkalinität des Meereswassers. I. Mittlg. S. 10. 1908.

niert. Als zweite Elektrode wurde eine Queksilberkalomelelektrode von Ostwald benutzt (siehe Fig. 2), gefüllt mit KCl-Lösung, welche mit Kalomel und Quecksilber gerieben war, und worin das Gleichgewicht

$$2\,HgCl \rightleftarrows HgCl_2 + Hg$$

durch das unten liegende Kalomel und Quecksilber festgelegt war. Die Verbindung der Bezugselektrode mit der zu messenden Elektrode geschah durch ein Gefäss mit gesättigter und (wo nötig) halbgesättigter KCl-Lösung. Wo die Vernachlässigung der Diffusionspotentiale bei grossem H-Ionengehalt weniger gestattet war, wurden sie nach der Methode von Niels Bjerrum möglichst eliminiert.

Neutralisationskurve und Dissociationskonstante der Schwefelsäure.

Es wurden jedesmal 10 ccm der normalen Schwefelsäure durch Verdünnung mit Wasser und wechselnder Mengen Natronlauge auf 100 ccm gebracht und von den so erhaltenen Lösungen die Konzentration der Wasserstoffionen bei 18° gemessen. Das Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem gasförmigen Wasserstoff in der Elektrode wurde jedesmal durch Schütteln (200mal) hergestellt. Die Ergebnisse der Messungen enthält folgende Tabelle 1. In Tabelle 1 ist die Kurve gezeichnet.

Die Zahlen der E. K. sind teils extrapoliert. Bei den kleinen H-Konzentrationen erwies sich dies als überflüssig. Die Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration geschah nach der Formel:

$$\log_{10} C_H = \frac{-\Delta - 0{\cdot}277}{0{\cdot}0577}.$$

Van Laar entwickelt diese Formel[1]). Er schreibt sie:

$$\Delta = \frac{RT}{\nu\varepsilon} \log \frac{K}{c}.$$

R bedeutet darin die Gaskonstante (1·991 in Kalorien), T die absolute Temperatur (hier 291), $\nu\varepsilon$ die Anzahl Coulombs auf 1 g-Ion, K die Teilungskonstante und c die Konzentration der Ionen in der Lösung. Δ ist die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Elektrode. Der Vorfaktor $\frac{RT}{\varepsilon}$ (elektrolytische Gaskonstante) ist bei 18° ($T = 291$) = 0·0577, wenn Δ in Volt ausgedrückt wird, und Briggssche Logarithmen be-

[1]) Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie, 1907, S. 146 von J. J. van Laar. Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential von J. J. van Laar. 1906, S. 110—112.

Lehrbuch der Elektrochemie von Dr. Max le Blanc. Fünfte vermehrte Auflage, 1911, S. 169, 186 u. 194.

Tabelle 1.

Die Neutralisationskurve der Schwefelsäure.

ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$ pro 100 ccm zugefügt	Gesamtelektromotorische Kraft in Volts	E. K. der Gaselektrode in Volts	Wasserstoffionenkonzentration C_H	P_H
0	0·3541	— 0·2059	$5{\cdot}859 \cdot 10^{-2}$	1·2322
5	0·3556	— 0·2044	5·518 „	1·2582
10	0·3570	— 0·2030	5·218 „	1·2825
15	0·3585	— 0·2015	4·915 „	1·3085
20	0·3604	— 0·1996	4·556 „	1·3414
25	0·3627	— 0·1973	4·150 „	1·3820
30	0·3652	— 0·1948	3·761 „	1·4246
35	0·3680	— 0·1920	3·364 „	1·4731
40	0·3706	— 0·1894	3·030 „	1·5182
45	0·3734	— 0·1866	2·712 „	1·5667
50	0·3772	— 0·1828	2·330 „	1·6326
55	0·3789+	— 0·1811−	2·175 „	1·6626
60	0·3826	— 0·1774	1·879 „	1·7261
65	0·3859	— 0·1741	1·663 „	1·7833
70	0·3907	— 0·1693	1·371 „	1·8665
75	0·3958	— 0·1642	1·141 „	1·9463
80	0·4018	— 0·1582	$8{\cdot}732 \cdot 10^{-3}$	2·0589
85	0·4106	— 0·1494	6·145 „	2·2115
90	0·4213	— 0·1387	4·010 „	2·3969
95	0·4403	— 0·1197	1·878 „	2·7262
100	0·6958	+ 0·1358	$0{\cdot}701 \cdot 10^{-7}$	7·1543
105	0·9563	+ 0·3963	$2{\cdot}138 \cdot 10^{-12}$	11·669
110	0·9803	+ 0·4203	$8{\cdot}222 \cdot 10^{-13}$	12·085

nutzt werden. Van Laar bemerkt, dass diese Formel mit der bekannten Nernstschen Formel identisch ist. $\left(K = c\frac{P}{p},\ P = \text{Lösungsdruck}\right.$ und $\left.p = \text{osmotischer Druck}\right)$. Δ ist $= -0{\cdot}277$ Volt, wenn Druck und Konzentration der H-Ionen $= 1$ sind, und die E. K. der Normalelektrode $= 0{\cdot}56$ Volt gesetzt wird. Der geringe Einfluss kleiner Druckdifferenzen auf die E. K. der Normalelektrode ist hier vernachlässigt. Es ist also:

$$-0{\cdot}277 = 0{\cdot}0577 \log \frac{K}{1}.$$

Subtrahieren wir hiervon die Potentialdifferenz bei einer H-Ionenkonzentration C_H:

$$\Delta = 0{\cdot}0577 \log \frac{K}{C_H}$$

dann ist:

$$-0{\cdot}277 - \Delta = +0{\cdot}0577 \log C_H,$$

woraus:

$$\log C_H = \frac{-\Delta - 0{\cdot}277}{0{\cdot}0577}.$$

Tabelle I.

Neutralisationskurve der Schwefelsäure.

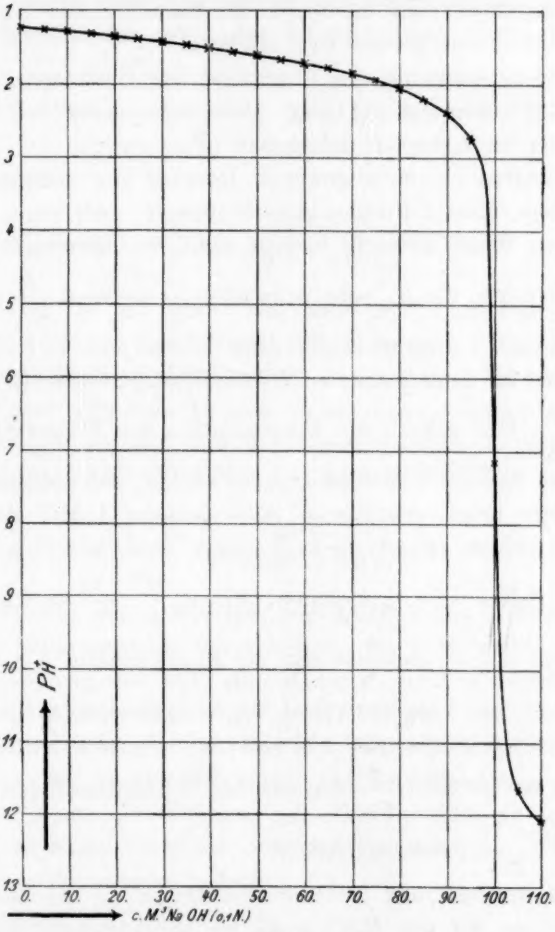


Fig. 3.

Der Verlauf der Kurve gibt keine Anweisung für das Entstehen eines sauren Salzes; sie zeigt nicht das für zweibasische Säuren charakteristische Umbiegen der Kurve, noch irgend welche Erscheinung in der Lösung. Gleichmässig und nahezu geradlinig sinkt sie herab bis an den Neutralisationspunkt, wo sie den bekannten Knick zeigt. Offenbar spaltet sich die Schwefelsäuremolekel vom Anfang der Kurve an auf dieselbe Weise. In Anbetracht der oben erwähnten, von Jellinek mitgeteilten Leitfähigkeitsdaten war eine solche Kurve zu erwarten.

Die Schwefelsäure ist innerhalb des Konzentrationsbereichs der Kurve grösstenteils ternär gespalten. Sie befindet sich bereits in fortgeschrittenem Stadium des Zerfalls des Stufenions HSO_4. Dies war schon daraus zu schliessen, dass die Werte des Faktors i, aus kryoskopischen Daten gefunden, weit grösser sind als zwei.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse der Gasmessung mit denen der Leitfähigkeitsbestimmung zeigt sich noch besser bei der Berechnung der zweiten Dissociationskonstante K_2.

Wenn Säuren in einem gewissen Intervall von vornherein in drei Ionen zerfallen, ohne Auftreten eines Stufenions, oder wenn das Stufenion bei ihnen ausser Betracht bleiben kann, in Anbetracht der hohen Leitfähigkeitswerte, die μ_∞ sehr nahe sind, so bedeutet $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ den wahren Dissociationsgrad. Angenommen, dass keiner dieser Fälle bei der Schwefelsäure in dem genannten Intervall genau zutrifft, so bedeutet jedenfalls $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ hier nahezu die Konzentration der Wasserstoffionen auf 1 Äquivalent Säure. Um dies klar zu stellen, sei bemerkt, dass bei der quantitativ ternär gespaltenen Schwefelsäure 1 Mol. Säure $i = 3$ Ionen liefert, wovon $(i-1) = 2$ H-Ionen sind, also 1 g-Äquivalent Säure $= {}^1/_2$ g-Mol $i = {}^3/_2$ g-Ionen, wovon $\frac{(i-1)}{2} = 1$ g H-Ionen. Der Ausdruck $\frac{(i-1)}{2}$ bedeutet also die Konzentration der H-Ionen in einer Lösung von 1 g-Äquivalent ternär gespaltener Schwefelsäure. Bei Schwefelsäure im genannten Konzentrationsbereich ist nun gefunden worden, dass der Quotient $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ den aus den Gefriermessungen ermittelten Wert von $\frac{(i-1)}{2}$ nahezu gleich ist.

Nehmen wir nun mit Luther und Drucker die Beweglichkeit des Ions $\bar{S}\bar{O}_4$ = der von $H\bar{S}\bar{O}_4 = 67$ bei 18° [1]) und mit Kohlrausch und Holborn die Beweglichkeit des H-Ions bei 18° = 318 und die Äquivalentleitfähigkeit der ${}^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 225, so finden wir:

$$d = \frac{225}{318 + 67} = 0{\cdot}584.$$

0·584 ist also die Konzentration der H-Ionen in 1 Liter, worin 1 g-Äquivalent Schwefelsäure. Die Konzentration dieser Schwefelsäure ist 0·1-norm., die der H-Ionen deshalb 0·0584. Ich bestimmte diese

[1]) Z. f. Elektrochem. **13**, 91 (1907).

Konzentration (siehe Tabelle 1) auf 0·0586. Die Übereinstimmung ist vorzüglich. Unter der Annahme, dass bei der Bestimmung von C_H in der Lösung, welche auf 10 ccm norm. Säure 5 ccm norm. Natronlauge enthält (siehe Tabelle 1) die H-Ionen nur entstanden aus dem Ion $H\bar{S}O_4$, dass in den erwähnten Verdünnungen das Salz $NaHSO_4$ also quantitativ in die Ionen $\overset{+}{N}a$ und $\bar{H}SO_4$ dissociiert war, kann man nun mit dem Verdünnungsgesetz von Ostwald die zweite Dissociationskonstante K_2 der Schwefelsäure berechnen.

Somit ist dann:

$$K_2 = \frac{C_{\overset{+}{H}} \cdot C_{SO_4^{--}}}{C_{\bar{H}SO_4}} = \frac{(0{\cdot}0233)^2}{0{\cdot}05 - 0{\cdot}0233} = 0{\cdot}020\,.$$

Dieser Wert für K_2 nähert sich sehr der Grösse 0·0172, welche sich als Mittelwert aus den kryoskopischen Daten von Goebel ergibt.

Eine zweite Bestimmung dieser K-Konzentration bei 18° mit einer Lösung, die auf 100 ccm 10 ccm norm. Schwefelsäure und 5 ccm norm. Natronlauge enthielt und mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, ergab für C_H 0·0127. Also folgt für K_2:

$$K_2 = \frac{C_{\overset{+}{H}} \cdot C_{SO_4^{--}}}{C_{\bar{H}SO_4}} = \frac{(0{\cdot}0127)^2}{0{\cdot}025 - 0{\cdot}0127} = 0{\cdot}013\,.$$

Dieser Wert stimmt genau mit dem von Luther aus Gefrierdaten, von Drucker zusammengestellt, berechneten, der nicht merklich von der Temperatur abhängig sein soll; eine Meinung, der ich, nachdem ich die Wasserstoffionenkonzentration von $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure bei 25° bestimmte, beistimmen kann. Aus den von Jellinek mitgeteilten Daten sieht man, dass der Temperatureinfluss auf die Dissociation des Hydrosulfits ebenfalls nur ein geringer ist. Die Tatsache ist von grossem Interesse, da es einen Vergleich der nach verschiedenen Methoden ermittelten Dissociationsgrade gestattet.

Neutralisationskurve und Dissociationskonstante der Citronensäure.

Es erschien mir nicht ohne Wichtigkeit, neben der Neutralisationskurve der starken Schwefelsäure die einer schwächern mehrbasischen organischen Säure festzustellen, und mittels Berechnung der Dissociationskonstante Einsicht in das Verhalten der Säure bei der Dissociation zu gewinnen. Die dreibasische Citronensäure war für diesen Zweck geeignet.

Es wurden jedesmal 3·5 g kristallisierte Citronensäure, von Kahlbaum bezogen, bei 18° aufgelöst, und die Lösung mit Wasser und

wechselnden Mengen norm. Natronlauge auf 100 ccm verdünnt. Sie war also $^1/_2$-norm., enthielt $^1/_6$ g-Mol pro Liter. Apparate und Messungsmethoden waren dieselben wie bei der Schwefelsäure.

So erhielt ich die folgende Tabelle und Kurve. Es wurde hier nicht extrapoliert. Wie bei der Schwefelsäure beziehen sich alle Daten auf 18°.

Die Lösungen, welchen 49·29, 49·39, 49·59, 49·62 und 49·66 norm. Lauge hinzugefügt worden war, färbten Lackmus bzw. violett, violett blaustichig, blauviolett, blau und blau, die letzte war noch eben farblos mit Phenolphtaleïn.

Tabelle 2.

Die Neutralisationskurve der Citronensäure.

ccm norm. *NaOH* pro 100 ccm zugefügt	Gesamtelektromotorische Kraft in Volts	E. K. der Gaselektroden in Volts	Wasserstoffionenkonzentration C_H	P_H	K_1 und K_2
					K_1
0	0·3957+	— 0·1643—	$1{\cdot}112 \cdot 10^{-2}$	1·9540	$0{\cdot}79 \cdot 10^{-3}$
2·5	0·4195	— 0·1405	0·4309 „	2·3656	0·76 „
5	0·4378	— 0·1222	0·2076 „	2·6828	0·76 „
7·5	0·4525	— 0·1075	0·1154 „	2·9376	0·78 „
10	0·4680	— 0·0920	$0{\cdot}6220 \cdot 10^{-3}$	3·2062	0·76 „
12·5	0·4815	— 0·0784	0·3614 „	3·4420	0·88 „
15	0·4933	— 0·0667	0·2267 „	3·6447	1·66 „
					K_2
17·5	0·5035	— 0·0565	0·1503 „	3·8232	$0{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$
20	0·5172	— 0·0428	$0{\cdot}9086 \cdot 10^{-4}$	4·0416	1·8 „
22·5	0·5277	— 0·0323	0·5742 „	4·2409	2·5 „
25	0·5355	— 0·0245	0·4207 „	4·3761	3·8 „
27·5	0·5435	— 0·0165	0·3067 „	4·5147	—
30	0·5545	— 0·0055	$1{\cdot}971 \cdot 10^{-5}$	4·7054	—
32·5	0·5654	+ 0·0054	1·276 „	4·8943	—
35	0·5732	+ 0·0123	0·9346 „	5·0295	—
37·5	0·5838	+ 0·0238	0·6122 „	5·2131	—
40	0·5986	+ 0·0386	0·4463 „	5·3484	—
42·5	0·6042	+ 0·0442	0·2712 „	5·5667	—
45	0·6187	+ 0·0587	$1{\cdot}5121 \cdot 10^{-6}$	5·8180	—
47·5	0·6383	+ 0·0783	0·6955 „	6·1577	—
49·29	0·6924	+ 0·1324	$0{\cdot}8030 \cdot 10^{-7}$	7·0953	—
49·39	0·7036	+ 0·1436	0·5134 „	7·2896	—
49·59	0·7326	+ 0·1726	0·1614 „	7·7920	—
49·63	0·7401	+ 0·1801	0·1197 „	7·9220	—
49·66	0·7445	+ 0·1845	0·1003 „	7·9983	—
50	0·9297	+ 0·3697	$6{\cdot}1940 \cdot 10^{-12}$	11·2080	—
52·5	1·0064	+ 0·4464	$2{\cdot}902 \cdot 10^{-12}$	12·5373	—
55	1·0185	+ 0·4585	1·791 „	12·7470	—

Tabelle II.

Neutralisationskurve der Citronensäure.

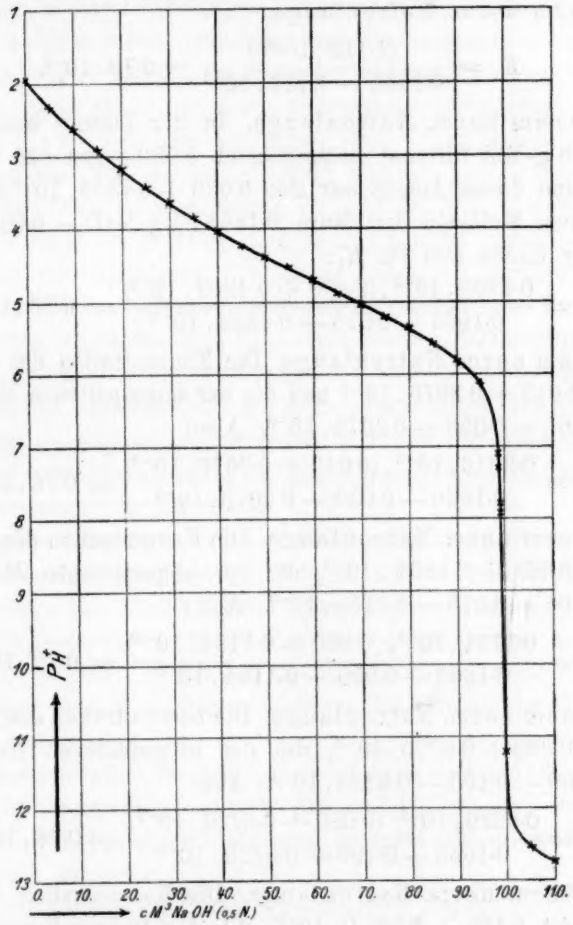


Fig. 4.

Aus den Zahlen der Tabelle 2 wird nun die Grössenordnung der ersten Dissociationskonstante K_1 ermittelt unter der Annahme, dass die Spaltung im Anfang nur binär geschah nach dem Schema:

$$HC_6H_7O_7 \rightleftarrows \overset{+}{H} + C_6\overset{-}{H}_7O_7;$$

dass in diesem Konzentrationsbereich nur die erste Dissociation eine Rolle spielte.

Bei jedem Versuch waren hinzugegeben 3·5 g Citronensäure ($^1/_6$ g-Mol

pro Liter) und die unten genannten Mengen norm. Natronlauge, und es war das Gesamtvolumen 100 ccm. Es wurde angenommen, dass von dem Natriumcitrat 80% sekundär in Ionen gespalten war.

1. 0 ccm norm. Natronlauge:

$$K_1 = \frac{(1{\cdot}112 \,.\, 10^{-2})^2}{0{\cdot}1666 - 1{\cdot}112 \,.\, 10^{-2}} = 0{\cdot}79 \,.\, 10^{-3}.$$

2. 2·5 ccm norm. Natronlauge. In der Lösung waren also pro Liter 0·025 g-Mol Citronat entsprechend 0·020 g-Ion der Säure. Die Konzentration dieses Anions war also $0{\cdot}020 + 0{\cdot}4309 \,.\, 10^{-2}$ und die der ungespaltenen Molekeln der Säure 0·1666 ($^1/_6$ g-Mol) — 0·025 — $0{\cdot}4309 \,.\, 10^{-2}$. Wir finden also für K_1:

$$K_1 = \frac{0{\cdot}4309 \,.\, 10^{-2} \,.\, (0{\cdot}020 + 0{\cdot}4309 \,.\, 10^{-2})}{0{\cdot}1666 - 0{\cdot}025 - 0{\cdot}4309 \,.\, 10^{-2}} = 0{\cdot}76 \,.\, 10^{-3}.$$

3. 5 ccm norm. Natronlauge. Die Konzentration des Anions der Säure ist $0{\cdot}040 + 0{\cdot}2076 \,.\, 10^{-2}$ und die der ungespaltenen Molekeln der Säure $0{\cdot}1666 - 0{\cdot}050 - 0{\cdot}2076 \,.\, 10^{-2}$. Also:

$$K_1 = \frac{0{\cdot}2076 \,.\, 10^{-2} \,.\, (0{\cdot}040 + 0{\cdot}2076 \,.\, 10^{-2})}{0{\cdot}1666 - 0{\cdot}050 - 0{\cdot}2076 \,.\, 10^{-2}} = 0{\cdot}76 \,.\, 10^{-3}.$$

4. 7·5 ccm norm. Natronlauge. Die Konzentration des Anions der Säure ist $0{\cdot}060 + 0{\cdot}1154 \,.\, 10^{-2}$, die der ungespaltenen Molekeln der Säure $0{\cdot}1666 - 0{\cdot}075 - 0{\cdot}1154 \,.\, 10^{-2}$. Also:

$$K_1 = \frac{0{\cdot}1154 \,.\, 10^{-2} \,.\, (0{\cdot}060 + 0{\cdot}1154 \,.\, 10^{-2})}{0{\cdot}1666 - 0{\cdot}060 - 0{\cdot}1154 \,.\, 10^{-2}} = 0{\cdot}78 \,.\, 10^{-3}.$$

5. 10 ccm norm. Natronlauge. Die Konzentration des Anions der Säure ist $0{\cdot}080 + 0{\cdot}6220 \,.\, 10^{-3}$, die der ungespaltenen Molekeln der Säure $0{\cdot}1666 - 0{\cdot}100 - 0{\cdot}6220 \,.\, 10^{-3}$. Also:

$$K_1 = \frac{0{\cdot}6220 \,.\, 10^{-3} \,.\, (0{\cdot}080 + 0{\cdot}6220 \,.\, 10^{-3})}{0{\cdot}1666 - 0{\cdot}100 - 0{\cdot}6220 \,.\, 10^{-3}} = 0{\cdot}76 \,.\, 10^{-3}.$$

6. 12·5 ccm norm. Natronlauge. Die Konzentration des Anions der Säure ist $0{\cdot}100 + 0{\cdot}3614 \,.\, 10^{-3}$, die der ungespaltenen Molekeln der Säure $0{\cdot}1666 - 0{\cdot}125 - 0{\cdot}3614 \,.\, 10^{-3}$. Also:

$$K_1 = \frac{0{\cdot}3614 \,.\, 10^{-3} \,.\, (0{\cdot}100 + 0{\cdot}3614 \,.\, 10^{-3})}{0{\cdot}1666 - 0{\cdot}125 - 0{\cdot}3614 \,.\, 10^{-3}} = 0{\cdot}88 \,.\, 10^{-3}.$$

7. 15 ccm norm. Natronlauge. Die Konzentration des Anions der Säure ist $0{\cdot}120 + 0{\cdot}2267 \,.\, 10^{-3}$, die der ungespaltenen Molekeln der Säure $0{\cdot}1666 - 0{\cdot}150 - 0{\cdot}2267 \,.\, 10^{-3}$. Also:

$$K_1 = \frac{0{\cdot}2267 \,.\, 10^{-3} \,.\, (0{\cdot}120 + 0{\cdot}2267 \,.\, 10^{-3})}{0{\cdot}1666 - 0{\cdot}150 - 0{\cdot}2267 \,.\, 10^{-3}} = 1{\cdot}66 \,.\, 10^{-3}.$$

Die Berechnungen 1, 2, 3, 4 und 5 ergeben also eine Konstante im Mittel $0{\cdot}77 \cdot 10^{-3}$ bei 18°. Aus Leitfähigkeitsmessungen ist für die K_1 von Citronensäure $0{\cdot}82 \cdot 10^{-3}$ bei 25° gefunden worden[1]). Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend, besonders in Anbetracht, dass schon sehr kleine Differenzen zwischen den Konzentrationen der *H*-Ionen, also kleine Versuchsfehler, die Dissociationskonstante stark beeinflussen.

Wenn mehr als 10 ccm norm. Natronlauge hinzugefügt worden sind und damit die stärkste Carboxylgruppe ihrer Neutralisation nahe kommt, wird K_1 grösser. Wie ersichtlich, fängt nun die zweite Carboxylgruppe an, schneller *H*-Ionen abzuspalten. Es gibt keine Konstante mehr.

Der Verlauf der Kurven lässt sich erst recht verstehen durch die Berechnung der Konstante. Sie bringt selbst die Struktur der Säure zum Ausdruck. Die $^1/_2$-norm. Citronensäure verhält sich im Anfang der Neutralisation als einbasische Säure (als binärer Elektrolyt). Sie enthält eine starke Carboxylgruppe; offenbar die, welche mit der alkoholischen *OH*-Gruppe an dasselbe *C*-Atom gebunden ist. Diese Gruppe lieferte im Anfang fast ausschliesslich die *H*-Ionen. Daher die Konstante K_1. Dies wird weiter ersichtlich, wenn wir den Versuch machen, die zweite Dissociationskonstante zu berechnen.

Nach Hinzufügung von $^{50}/_3 = 16{\cdot}66$ ccm der norm. Natronlauge ist die starke Carboxylgruppe gesättigt. Nehmen wir an, dass die erstfolgenden Mengen Lauge eine zweite Carboxylgruppe neutralisieren — wobei dann eine zweite Ladung von 96500 Coulombs aufgenommen wird, und das Ion $\overline{C}_6\overline{H}_6O_7$ entsteht. Wenn die hinzugefügte Menge der norm. Natronlauge 20 ccm beträgt, sind $20 - 16{\cdot}66 = 3{\cdot}34$ ccm für die zweite Neutralisation benutzt.

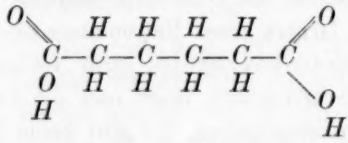
Die Konzentration des Ions $\overline{C}_6\overline{H}_6O_7$ ist dann $= 0{\cdot}02672 + 0{\cdot}9086 \cdot 10^{-4}$ und die des ungespaltenen Anteils des Ions $C_6\overline{H}_7O_7 = 0{\cdot}1666 - 0{\cdot}0334 - 0{\cdot}9086 \cdot 10^{-4}$. Unter der Annahme, dass das sekundäre Salz zu 80% gespalten ist, ist somit:

$$K_2 = \frac{0{\cdot}9086 \cdot 10^{-4} \cdot (0{\cdot}02672 + 0{\cdot}9086 \cdot 10^{-4})}{0{\cdot}1666 - 0{\cdot}0334 - 0{\cdot}9086 \cdot 10^{-4}} = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}.$$

Ähnliche Berechnungen von K_2 nach Hinzufügung von 22·5 und 25 ccm norm, Natronlauge ergeben resp. die Werte $K_2 = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ und $K_2 = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$. Man bekommt so ganz und gar keine Konstante. Dies dürfte daher kommen, dass schon die dritte Stufe der Dissociation vorhanden ist. Die beiden übrigen Carboxylgruppen sind ja von gleicher Stärke. Neben den Ionen $C_6\overline{H}_7O_7$ sind schon die Ionen $\overline{C}_6\overline{H}_6O_7$ und

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, S. 183.

$\overline{C}_6\overline{H}_5\overline{O}_7$ in der Lösung. Das primäre Salz der Citronensäure ist eine zweibasische Säure, deren Carboxylgruppen durch drei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind und sich an den Enden einer geraden Kette von Kohlenstoffatomen befinden. Sie muss also, was die Stärke betrifft, nahezu von der Grössenordnung der Adipinsäure:



sein. Kohlrausch und Holborn geben für die Dissociationskonstante dieser Säure $3{\cdot}7\,.\,10^{-5}$. Die berechneten Werte für die K_2 der Citronensäure sind also von der richtigen Grössenordnung. Für eine genaue rechnerische Verwertung dieser Konstanten fehlen die erforderlichen genauen Grundlagen.

Die Schwäche der letzten Carboxylgruppe der Citronensäure erhellt auch daraus, dass der Neutralisationspunkt schon eintritt, wenn 49·29 ccm norm. Natronlauge zugegeben worden sind. Hier liegt eine ansehnliche Hydrolyse vor.

Von meinen noch nicht ganz abgeschlossenen diesbezüglichen Untersuchungen über die Oxalsäure werde ich die Ergebnisse folgen lassen. Für die Dissociationskonstante dieser Säure hat man noch keine übereinstimmenden Werte finden können. Kohlrausch und Holborn[1]) erwähnen wohl deshalb keine Dissociationskonstante für die Oxalsäure. Der von mir ermittelte Wert weicht ab von denen, welche andere Autoren für den wahrscheinlichsten halten. Ich finde die Zahl kleiner, aber konstant.

Ich habe versucht, eine Erklärung zu finden für den Unterschied zwischen den Werten, die für diese Konstanten gefunden sind. Da von der Oxalsäure ein Salz $Na_2C_2O_4\,.\,H_2C_2O_4$ besteht, scheint mir die Annahme, dass in der Lösung Association oder Komplexbildung stattfindet, durchaus begründet[2]). Erwägt man aber, dass infolge der Association

[1]) Loc. cit. S. 179.

[2]) Gleichgewichtszustände, wie sie in der Lösung der Oxalate angenommen werden, bilden einen Fall, der bei organischen Säuren wohl allgemein vorkommt. So scheint mir die Bildung des sogenannten Quadriurats im Harn und in Lösungen von Natriumacetat und Harnsäure von analogen Faktoren beeinflusst zu werden wie die der sauren Oxalate. Das Problem der Bildung des Quadriurats ist namentlich in letzterer Zeit von Chemikern und Medizinern vielfach untersucht worden. Das Salz soll nach Roberts aus einer Molekel Natriumbiurat und einer Molekel Harnsäure zusammengesetzt sein. [The Chemistry and Therapeutics of uric acid gravel and

(Polymerisation) des gelösten Stoffs die elektrolytische Dissociation in der Lösung stark zunimmt[1]), und dass in Flüssigkeiten mit grosser Dielektrizitätskonstante, wie Wasser, die Aufspaltung der associierten Molekeln beim Verdünnen der Lösung keine wesentliche Änderung in der Dissociation zur Folge hat, weil ja die associierten Molekeln sich ebenso gut wie die einfachen dissociieren, so wird man in dieser Richtung die gewünschte Erklärung nicht zu suchen haben. Eine chemische Einwirkung des Elektrodenwasserstoffs auf die Oxalsäure ist nicht anzunehmen, wenn auch, von der Elektrode ausgehend, Reduktionswirkungen öfters bei organischen Verbindungen stattfinden können, wie wohl angenommen wird. So beobachtete ich eine glatte Reduktion von Chloralhydrat in Salzsäure und Acetaldehyd[2]). Eine zuverlässige Bestimmung der Dissociationskonstanten der Oxalsäure wird also späterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

gout, British medical Journal **1**, 1285 (1902).] Neuerdings hat Dr. W. E. Ringer es mit der Phasenlehre beleuchtet. (Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, Heft 4 und 5: „Über die Bedingungen der Ausscheidung von Harnsäure und harnsauren Salzen aus ihren Lösungen.") Es scheidet sich ab aus kochenden Lösungen von Alkaliacetat mit Harnsäure, wenn schnell filtriert und abgekühlt wird. Ringer sah es bei wechselnder Zusammensetzung der Lösungen bei 18° niemals als feste Phase auftreten. Die Quadriurate werden durch Wasser zersetzt in Alkalibiurat und Harnsäure und sind selbst mit der Lösung, woraus sie entstanden, bei 18° nicht im Gleichgewicht. Sie sind in keinem einfachen Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich. Neuerdings ist von Ringer hervorgehoben worden, dass das bisherige Tatsachenmaterial den Gedanken an die Existenz von Mischkristallen nahelegt. (Hoppe-Seylers, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, Heft 1 u. 2: Notiz zur Frage der Quadriurate von W. E. Ringer.) Genannter Forscher hält aber den Beweis für die Nichtexistenz der Quadriurate nicht für erbracht. Wirklich erscheint mir die Hypothese von der Existenz des Quadriurats als chemischer Verbindung noch gleichberechtigt mit der der Mischkristalle, solange die Analyse die ungleiche Zusammensetzung der ununterbrochen aus derselben Lösung entstandenen Kristalle von Quadriurat nicht festgestellt hat. Unter der Annahme, dass die Löslichkeitskurve des Natriumquadriurats bei 18° in dem an der Mischung von Natriumbiurat und Harnsäure übersättigten Gebiet liegt, ist die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser und seine Instabilität in Berührung mit der gesättigten Lösung völlig erklärt.

Es handelt sich hier also um eine relativ grosse Löslichkeit des Natriumquadriurats, woraus zu folgern ist, dass die Körperflüssigkeiten in Gestalt dieses Salzes wohl die maximale Menge Harnsäure enthalten und zu transportieren vermögen.

Es bildet sich so zuerst die am meisten instabile Verbindung (Gesetz von Ostwald), das Quadriurat. In der Lösung ist es selbstverständlich grossenteils gespalten in Harnsäure und Natriumbiurat und deren Ionen.

Welche Vorstellung das Richtige trifft, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 26 (1912).

[2]) Chemisch Weekblad Nr. 33 (1910).

Zusammenfassung.

Die Neutralisationskurven von Schwefel- und Citronensäure wurden durch Gaskettenmessung ermittelt und die Dissociationskonstanten dieser Säuren berechnet.

Es ergab sich, dass die Bestimmung der Neutralisationskurven der Säuren, verbunden mit der Berechnung der Dissociationskonstante, Einsicht geben kann in die Struktur und in das Dissociationsschema der Säuren, dass die Ergebnisse der Gaskettenmessung für Schwefel- und Citronensäure mit denen der Leitfähigkeitsmessungen und der Gefrierdaten übereinstimmen, und dass das Auftreten von primären und sekundären Salzen bei der Neutralisation sich nur in speziellen Fällen durch Knicke in der Kurve kundgibt. Die Neutralitätskurve und die Dissociationskonstante der Oxalsäure wurden in Aussicht gestellt, und die schon erhaltenen Ergebnisse betreffend die Dissociationskonstante dieser Säure und die Existenz des Tetraoxalats in der Lösung im Zusammenhang mit der des Quadriurats besprochen.

Utrecht (Holland), Laboratorium der höhern Bürgerschule.
Juli 1912.

Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung.

Von

C. Drucker.

Zu der vorstehenden Abhandlung von Herrn Enklaar muss ich Folgendes berichtigend bemerken.

1. S. 618 wird gesagt, dass ich „aus einer grossen Anzahl von Daten“ die Zahl 0·017 für Schwefelsäure berechnet habe. Es ist dort nur von Leitfähigkeiten die Rede, während meiner Berechnung ausser diesen die Ergebnisse der von mir ausgeführten Gaskettenmessung zugrunde liegen, also der gleichen Methode, die jetzt auch Herr Enklaar angewendet hat.

2. Auf S. 622 wird „mit Luther und Drucker“ die Beweglichkeit von $^1/_2 SO_4''$ gleich der von HSO_4'' angenommen. Tatsächlich hat Luther den von mir für $^1/_2 SO_4''$ berechneten Wert akzeptiert und ihn seinerseits gleich dem von HSO_4'' gesetzt; ich habe später in meiner auch von Herrn Enklaar zitierten Abhandlung für HSO_4' unter ausführlicher Begründung einen etwa halb so grossen Wert angenommen, der dem kurz vorher von A. Noyes angegebenen nahezu gleich ist.

Bemerkung zur Abhandlung: „Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten“[1]).

Von

A. Sachanov.

(Eingegangen am 13. 7. 12.)

In diesem Aufsatze habe ich leider die Untersuchung von Schaefer und Schlundt[2]) übersehen. Diese Forscher haben die Dielektrizitätskonstanten für flüssigen Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bestimmt (8·85 für *HCl*; 6·29 für *HBr* und 2·88 für *HJ*). Diese kleinen Werte stehen im besten Einklange mit der von mir gefundenen Beziehung zwischen kleinen Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel und anomalen Leitfähigkeiten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 13 (1912).

[2]) Journ. Phys. Chem. **12**, 669 (1909).

Über fraktionierte Destillation mit Wasserdampf.

Von

Dr. **M. Tichvinsky**, Petersburg.

(Eingegangen am 28. 6. 12.)

In dieser Zeitschrift [**78**, 641 (1912)] ist eine Publikation von A. Golodetz erschienen. Die Arbeit, die den Gegenstand der Publikation bildet, wurde von dem Studenten A. Golodetz auf meine Veranlassung im Laboratorium des Kiewer Polytechnikums unter meiner Leitung ausgeführt und als Diplomarbeit der chemischen Abteilung zur Erlangung des Ingenieurgrades vorgelegt.

Diese Untersuchung sehe ich noch nicht als abgeschlossen an. Die Publikation in der Zeitschrift für physik. Chemie ist ohne meine Zustimmung erfolgt.

Bücherschau.

Die ätherischen Öle von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann. Zweite Auflage von E. Gildemeister. Bearbeitet im Auftrag der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig. Erster Band VIII + 617 S. Verlag von Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig. Für den Buchhandel L. Staackmann, Leipzig, 1910. Preis M. 17.—.

Die erste Auflage dieses Werkes ist längst als standard work des Kapitels der ätherischen Öle klassisch geworden. Die von der Weltfirma Schimmel inzwischen gewonnenen neuen Erfahrungen bedingten eine Erweiterung des Gesamtumfanges dieses Werkes auf zwei Bände, deren erster hier vorliegt. Während im ersten Teil die geschichtliche Einleitung wesentlich unverändert geblieben und nur durch einige angehängte Paragraphen erweitert worden ist, wurde der zweite Teil, der sich auf die Hauptbestandteile der ätherischen Öle und die natürlichen und künstlichen Riechstoffe bezieht, umgearbeitet und wesentlich erweitert. Ein weiterer Teil bringt die Prüfung der ätherischen Öle, und ein Register macht den Beschluss.

Die Bedeutung dieser Arbeit ist zu wohl bekannt, als dass es nötig wäre, noch von neuem auf sie hinzuweisen. So sei nur noch die Genugtuung darüber ausgesprochen, dass auch in diesem Falle die Technik einen anschaulichen Beweis dafür gibt, dass die Theorie die beste Praxis ist. *W. O.*

The Organic Chemistry of Nitrogen by N. V. Sidgwick. X + 415 S. Oxford at the Clarendon Press, 1910.

Der Verfasser hat in diesem Buche eine Zusammenstellung der wichtigsten chemischen Verhältnisse der organischen Stickstoffverbindungen gegeben. Das Werk zerfällt in vier Teile, von denen der erste die Stoffe behandelt, in welche der Stickstoff nicht unmittelbar mit dem Kohlenstoff verbunden ist, der zweite diejenigen, welche einen Stickstoff am Kohlenstoff enthalten, der dritte die Verbindungen mit offener Kette, die zwei oder mehr Stickstoffatome enthalten, und der vierte zyklische Verbindungen. Was dieses Buch von andern auf dem Gebiet der organischen Chemie unterscheidet, ist die sehr eingehende und sorgfältige Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Verhältnisse. Diese sind in diesem Falle besonders mannigfaltig und interessant, weil die Erscheinungen der Tautomerie bekanntlich bei Stickstoffverbindungen besonders reichlich auftreten und besonders komplizierte Verhältnisse aufweisen. Die Darstellung ist klar und übersichtlich, und so wird das Buch einen zweifellos sehr nützlichen Effekt auf das allgemeine Studium dieser Stoffatome ausüben. *W. O.*

Practical Physical Chemistry by A. Findlay. XII + 288 S. London, Longmans, Green & Co., 1910. Preis 4 sh. 6.

Für den Gebrauch des allgemeinen Chemiestudenten hat der Verfasser, dessen pädagogisches Geschick wohl bekannt ist, eine Anzahl einfacher Versuche aus

der physikalischen Chemie zusammengestellt, durch welche eine hinreichende Kenntnis der fundamentalen Beziehungen und Methoden in diesem Gebiete vermittelt wird. Die Beschreibungen stützen sich im wesentlichen auf des Berichterstatters Hand- und Hilfsbuch, doch sind hier und da einige Erweiterungen und Verbesserungen des Autors eingestreut. Die in der Vorrede gemachte Bemerkung, dass es für jeden Studenten der Chemie, gleichgültig welchem Gebiet der Wissenschaft er sich hernach besonders widmen will, notwendig ist, auch das Gebiet der physikalischen Chemie nicht nur theoretisch, sondern auch experimentell kennen zu lernen, kann nur auf das lebhafteste gebilligt werden. *W. O.*

Researches upon the Atomic Weights of Cadmium, Manganese, Bromine, Lead, Arsenic, Jodine, Silver, Chromium and Phosphorus by Gregory Paul Baxter. VII + 185 S. Washington, Carnegie Institution of Washington, 1910.

Von den zahlreichen Mitarbeitern, welche Theodor William Richards herangebildet hat, ist Baxter einer der ältesten und geschicktesten. Durchaus im Geiste des Meisters arbeitet er selbständig und bringt Resultate von erstaunlicher Genauigkeit hervor. Der Titel dieses Werkes gibt an, auf welche Stoffe sich seine Forschungen beziehen, die er hier zusammengestellt hat. Abgesehen von dem unmittelbaren Wert der erzielten Resultate für die Atomgewichtstabelle enthalten die Abhandlungen eine Fülle von kleinen Einzelheiten, die sich auf die Wahl, Herstellung, Analyse der untersuchten Stoffe beziehen, und aus denen eine grosse Menge wertvoller Informationen entnommen werden kann. Die Arbeiten sind alle im Richardsschen Laboratorium an der Harvard Universität ausgeführt worden und bezeugen, dass bereits eine spezifische Laboratoriumstradition und Laboratoriumserfahrung sich an dieser Stätte exakter chemischer Messung entwickelt hat. *W. O.*

Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern (Leitung, Thermoelektrizität, galvanomagnetische Effekte, Optik) von K. Bädeker. VIII + 146 S. Braunschweig, Druck und Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, 1911. Preis M. 4.—.

Vor einem halben Menschenalter erhob niemand die Frage nach dem Wesen der metallischen Leitung. Diese war durch das Ohmsche Gesetz und die spezifische Leitfähigkeit bestimmt, und Weiteres schien überhaupt nicht in Frage zu kommen. Erst nachdem die tiefergehende Analyse der Leitungsvorgänge im Fall der Elektrolyte zu einer anschaulichen Theorie der Leitung, nämlich der Transporttheorie durch die Ionen geführt hatte, entstand allmählich die Frage, was denn eigentlich in einem metallischen Leiter vor sich geht, wenn durch ihn die Elektrizität wandert. Die zunächst hypothetische Antwort war, dass sich in dem Metalle die Elektronen im wesentlichen ungehindert bewegen, und dass durch sie die Leitung zustande kommt. Die theoretische Entwicklung dieses einfachen Grundgedankens stiess indessen auf sehr erhebliche Schwierigkeiten, zumal noch durch die Maxwellsche elektromagnetische Theorie bestimmte Relationen zu optischen Eigenschaften und andern Konstanten der Metalle erwartet werden mussten. Der Verfasser gibt im vorliegenden Büchlein den gegenwärtigen Stand dieser Theorie unter Hinzufügung eigener Arbeiten wieder. Zu einer ziemlich weitgehenden Orientierung ist es wohl geeignet. *W. O.*

Die Metallurgie des Zinns mit spezieller Berücksichtigung der Elektrometallurgie. Von Dr. Hans Mennicke. Monographien über angewandte Elektrochemie. 39. Band. VIII + 196 S. Halle a. S., W. Knapp, 1910. Preis M. 10.—.

Der Verfasser hat aus eigener Kenntnis der Sache eine Schilderung der modernen Methoden der Zinngewinnung gegeben, durch welche die in den Lehrbüchern üblichen Darstellungen mehrfach modifiziert und berichtigt werden. Eine eigentliche Elektrometallurgie des Zinns besteht nicht, wenn es auch eine ganze Anzahl von Verfahren gibt, bei denen Zinn auf elektrochemischem Wege gewonnen wird; es sei beispielsweise an die elektrochemische Entzinnung von Weissblechabfällen mit Hilfe eines alkalischen Elektrolyts erinnert. Die eigentlich metallurgischen Methoden haben bei diesem Metall bei weitem die Oberhand, und es sind zu den traditionellen Verfahren, welche die Verwertung der natürlichen Zinnerze zum Zweck haben, in neuerer Zeit noch mehrfache Prozesse hinzugetreten, in denen Zinnabfälle, insbesondere das bei der Konservenindustrie so ausserordentlich reichlich verwendete Weissblech die entscheidende Rolle spielen. So wird nicht nur der Fachmann, sondern auch der Lehrer aus dem vorliegenden Bande reichliche Belehrung ziehen. Dadurch, dass der Autor persönlich in der Industrie tätig gewesen ist und dementsprechend seine persönlichen Erfahrungen und Methoden eingehend behandelt, wird naturgemäss ein etwas einseitiger Zug in das Werk gebracht, der indessen nirgends so weit zu gehen scheint, dass das sachliche Bild der Angelegenheit verwischt würde. *W. O.*

Hypochlorite und elektrische Bleiche. Praktisch angewandter Teil. Von W. Ebert und J. Nussbaum. XII + 367 S. Monographien über angewandte Elektrochemie. 38. Band. Halle a. S., W. Knapp, 1910. Preis M. 18.—.

Als 8. und 17. Band dieser Sammlung sind zwei Abhandlungen erschienen, in denen einerseits die technisch-konstruktive Seite und anderseits der theoretische Teil des genannten Problems behandelt worden sind. Der vorliegende Band bezieht sich auf die praktischen Anwendungen und bringt eine anscheinend vollständige Darstellung von den ausserordentlich mannigfaltigen Lösungsversuchen, welche dieses technisch schwierige Problem im Laufe der Zeit gefunden hat. Es ist hier nicht der Ort, auf die Einzelheiten dieser Darlegung einzugehen. Muss doch eine jede derartige Darstellung stets in gewisser Beziehung einseitig bleiben, da die Technik aus bekannten Gründen im allgemeinen der Öffentlichkeit nur solche Verfahren bekannt gibt, welche nicht mehr im Gebrauch sind, und bei denen auch nicht die geringste Wahrscheinlichkeit mehr besteht, dass sie in Gebrauch kommen werden. So muss auf allen technischen Gebieten die Literatur hinter der Praxis immer sehr erheblich rückständig bleiben; um so mehr, je neuer das Gebiet ist. Der Leser, der sich über den allgemeinen Stand der Sache orientieren will, muss sich daher immer darauf gefasst machen, aus den vorhandenen Beschreibungen nicht die Technik von heute, sondern nur die Technik von vorgestern oder noch weiter zurückliegenden Zeiten zu erfahren. Für den wissenschaftlichen Leser ist das kein sehr erheblicher Nachteil, für den technischen wird allerdings dadurch der Wert der gewonnenen Belehrung um so geringer zu bemessen sein, je unvollständiger die Kritik ist, mit welcher die Mitteilungen aufgenommen werden. *W. O.*

A Laboratory Manuel of Inorganic Chemistry by E. C. Bingham and G. F. White. VIII + 147 S. New York, John Wiley & Sons, London, Chapman & Hall, 1911.

Es liegt hier ein Handbuch für das erste Jahr des Chemiestudierenden vor, in welchem jede Einzelheit seines Verhaltens bei seiner Arbeit sorgfältig angegeben ist. Die Auswahl der Versuche erscheint meist praktisch, wenn auch wohl die am Schluss gegebenen wenigen quantitativen Versuche geeigneter hätten ausgewählt werden können. Beispielsweise gibt die Verbindung von Schwefel und Quecksilber bequeme und genaue Gelegenheit, die Gesetze der Verbindungsgewichte kennen zu lernen. Wie weit eine derartige, ins einzelne gehende gedruckte Anweisung neben der unter allen Umständen unentbehrlichen persönlichen Lehrtätigkeit des unterrichtenden Professors oder Assistenten nützlich oder notwendig ist, muss als eine bestrittene Frage angesehen werden. Während einerseits die gedruckte Anweisung eine grosse Menge wiederholten Redens spart, bringt sie doch anderseits die Gefahr mit sich, den werdenden Chemiker an einen zu engen Umkreis von Belehrungen und Erfahrungen zu binden. So wird es unter allen Umständen wünschenswert sein, bei der Benutzung eines derartigen Handbuches den tatsächlichen Unterricht nicht auf dessen Inhalt zu beschränken, sondern dem Schüler auf das dringendste und bestimmteste das Bewusstsein beizubringen, dass über das Gebiet des eben Kennengelernten hinaus noch unbegrenzte Gebiete seiner weitern Bearbeitung und Erforschung harren.

Das dem vorliegenden Büchlein zugrunde liegende Prinzip der Verfasser, eine allzugrosse Mannigfaltigkeit der Gegenstände zu vermeiden, muss durchaus als zweckgemäss anerkannt werden. Ist es doch beispielsweise der Hauptfehler in dem Chemieunterricht der mittlern Lehranstalten in Deutschland, der Realgymnasien und Oberrealschulen, dass die Lehrer oft einen törichten Stolz darein setzen, ihren Schülern eine möglichst grosse Mannigfaltigkeit von sogenannten Kenntnissen beizubringen. Sie lassen sie dadurch an dem Wichtigsten notleiden, was bei dem ersten Unterricht jeder Wissenschaft unbedingt erzielt werden muss, nämlich der sichern geistigen Herrschaft über die Grundbegriffe. *W. O.*

Méthodes de mésure employées en radioactivité par A. Laborde. Encyclopédie des aide-mémoire, section de l'Ingénieur. 170 S. Gauthier-Villars, Masson et Co.

Der Titel gibt genügende Auskunft über den Gegenstand, den dieses Bändchen der wohlbekannten und schon zu sehr grosser Ausdehnung gediehenen Sammlung kurzer, präziser und wissenschaftlich einwandfreier Arbeitshilfsmittel enthält. Die Darstellung ist klar und sachgemäss, und der Berichterstatter hat bei einem allerdings nicht vollständigen Durchblick nichts finden können, wozu er Einwendungen zu machen sich verpflichtet gefühlt hätte. *W. O.*

Theorie und Praxis der Grossgasindustrie von Rudolf Mewes, Ingenieur und Physiker. I. Band, I. Hälfte: Geschichtliche Entwicklung der Prinzipien der Mechanik und Physik. — Grundgesetze der Thermodynamik. XX + 403 S. Leipzig, H. A. Ludwig Degener. Preis M. 18.—.

Wer durch den Titel veranlasst, hier ein unmittelbar technisches Werk erwarten würde, in welchem die gegenwärtigen in der Wissenschaft und Technik üblichen Kenntnisse und Anschauungen in einer für die Verwendung durch den

durchschnittlichen Ingenieur brauchbaren Form dargelegt werden, würde sich sehr täuschen. Der Verfasser hat sehr bestimmte und eigenartige Ansichten über die Wissenschaft und die Technik, welche ihn beispielsweise veranlassen, den zweiten Hauptsatz als wissenschaftlich unsicher, ja wertlos, überhaupt aus dem Spiel zu lassen, obwohl er den Entropiebegriff gelegentlich verwendet. Ebenso ist seine Ansicht über die Grundgesetze der Wissenschaft und die Form ihrer Anwendung nicht wenig abweichend von dem üblichen. So ist in dem vorliegenden Werk ein eigentümliches Gemisch von technisch brauchbaren Tabellen und Berechnungen und von wissenschaftlich, wie der Berichterstatter bekennen muss, ihm unbrauchbar erscheinenden Anschauungen entstanden, das für den wissenschaftlich denkenden Theoretiker wie Praktiker durch die Bemühungen des Verfassers, von der Differentialrechnung Abstand zu nehmen, noch weniger schmackhaft gemacht wird. So wird man beispielsweise in einem technischen Werk nicht eine theoretische Auseinandersetzung über die älteste Entwicklungsgeschichte der Mechanik bis auf Newton und die Grundlegung der modernen Thermodynamik durch Mayer unter Fortlassung der Anteile, welche Clausius und Thomson dazu geliefert haben, suchen. Und ebenso werden die Kapitel der andern Abschnitte nicht umhin können, auf den Leser, der die Einzelheiten der betreffenden Gebiete kennt, einen ziemlich einseitigen Eindruck zu machen. Wie weit also die Grossgasindustrie, welche dieses Werk zunächst angeht, sich mit der vorhandenen Form und dem Inhalt einverstanden erklären wird, mag hier unerörtert bleiben. In den Rahmen der gegenwärtigen wissenschaftlichen Auffassung und Betätigung passt das Buch nicht hinein. *W. O.*

Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen von F. Czapek. 85 S. Jena, G. Fischer, 1911. Preis M. 2.60.

Der Inhalt dieses kleinen Schriftchens enthält viel mehr, als der Titel erkennen lässt. Das Grundphänomen, um welches sich die Mitteilungen des ausgezeichneten Phytochemikers drehen, ist folgendes. Wenn man stark oberflächenaktive Stoffe, beispielsweise höhere Alkohole, Fettsäuren und Ester in Wasser löst und eine Reihe von Lösungen derart herstellt, dass die Oberflächenspannung immer geringer und geringer wird, so gibt es eine ganz bestimmte Grenzspannung, welche das Gebiet der wässerigen Lösungen, welche auf die Zelle keinen besondern Einfluss haben, von dem Gebiet solcher Lösungen unterscheidet, unter deren Einfluss die Zelle die Impermeabilität ihrer Wand für die in ihr enthaltenen Stoffe verliert, so dass diese Stoffe sich dem äussern Medium mitteilen. Diese Grenze liegt etwa bei 0·685 der Oberflächenspannung des Wassers. Der Verfasser hat einen einfachen, auf der Blasenmethode beruhenden Apparat konstruiert, durch welchen er Oberflächenspannungen an Lösungen mit genügender Genauigkeit feststellen kann, und weist an einem sehr ausgedehnten Material das Zutreffen jener allgemeinen Relation auf. Die untersuchten Flüssigkeiten beschränken sich nicht auf echte Lösungen, sondern es wird auch gezeigt, dass solche kolloide Lösungen, welche eine sehr geringe Oberflächenspannung aufweisen, die fragliche Eigenschaft gleichfalls besitzen. Zur Deutung der Erscheinung wird in höchst plausibler Weise angenommen, dass dieser Wert von 0·685 die eigentümliche Oberflächenspannung ist, welche den Zellen selbst zukommt. Falls sie in ein Medium von geringerer

Oberflächenspannung eingebettet werden, geht gemäss dem Gibbsschen Satze dieser fremde Stoff in die Zellwand und zerstört dadurch ihre spezifischen Eigenschaften, insbesondere auch ihr Isolierungsvermögen für die eingeschlossenen gelösten Stoffe. An diesen Grundgedanken schliessen sich dann noch zahlreiche Erörterungen über die Natur jener Zellwandschicht, die Eigentümlichkeiten der Narkose, die Giftwirkungen, der Wirkungen höchst verdünnter Säuren usw. usw., die im Original nachgesehen werden müssen.

Wir haben es hier mit einem erheblichen Fortschritt in der physikochemischen Analyse der Bedingungen zu tun, unter denen Organismen leben und ihre Funktionen ausüben, und insofern wird diese kleine, aber inhaltreiche Schrift eine dauernde Stellung in der Biologie einnehmen. *W. O.*

Über die Bildung von Stickoxyden bei der stillen elektrischen Entladung im Siemensrohr von H. Spiel. 53 S. Wien und Leipzig, A. Hölder, 1911. Preis M. 1.40.

Es handelt sich in diesem kleinen Schriftchen um das genauere Studium der Vorgänge, welche in Sauerstoff-Stickstoffgemischen unter dem Einfluss der stillen Entladung vor sich gehen. Das allgemeine Phänomen, welches hier eintritt, besteht darin, dass gleichzeitig mit der Ozonbildung eine Bildung von Stickstoffpentoxyd eintritt, welche bis zu einem Maximum führt, das je nach der Zusammensetzung des ursprünglichen Gasgemisches bis auf etwa 7% gebundenen Stickstoff gehen kann. Dann setzt eine entgegengesetzte Reaktion ein, durch welche das Pentoxyd zerfällt, und Stickoxyd entsteht, wobei gleichzeitig die Menge des gebundenen Stickstoffs sehr bedeutend abnimmt. Die Schrift enthält die genauere Beschreibung der Versuchsanordnung, sowie eine Übersicht der verschiedenen Verhältnisse, wie sie sich je nach Zusammensetzung der Gaslösung und der Stärke der angewandten Ströme gestalten. *W. O.*

Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und ihre Anwendung auf die Probleme der Mineralogie, Petrographie und Geologie von R. Marc. VI + 212 S. Jena, G. Fischer, 1911. Preis M. 5.—.

Das Buch ist aus wirklich gehaltenen Vorlesungen entstanden, welche der Verfasser den Studierenden der Mineralogie und Geologie in Jena vorgetragen hat, und ist demgemäss auch auf den durchschnittlichen Vorbildungsgrad einer solchen Zuhörerschaft zugeschnitten. In lebhafter und anschaulicher Sprache und unterstützt durch ein sehr reichliches Material von Abbildungen führt der Verfasser seine Leser in die Anwendung der allgemeinen chemischen Dynamik auf die speziellen Probleme ein, wie sie sich dem Mineralogen und Geologen bei seiner Forschung entgegenstellen. Gerade dieses Gebiet hat dank der Arbeiten einer Anzahl hervorragender Forscher in jüngster Zeit eine sehr ausführliche und sorgfältige Pflege erfahren. In charakteristischer Weise haben die andauernden Bemühungen der Geologen, Klarheit über die Bildungs- und Erhaltungsbedingungen der Gebilde der Erdrinde zu gewinnen, nicht eher zu einem einigermassen haltbaren und zusammenhängenden Ergebnis geführt, als nachdem die allgemeine oder theoretische Chemie die begrifflichen Grundlagen hierfür gegeben hatte.

Der Verfasser betont mit erklärlicher Genugtuung, dass auch nach dieser Seite der frühere Vorwurf gegenüber der allgemeinen Chemie, als sei sie nur für

theoretische Zwecke gut, sich als völlig unbegründet erweist, und weiss seinen eigenen Enthusiasmus für diese Dinge auch erfolgreich auf die Leser zu übertragen. Anstände hat der Berichterstatter kaum zu machen gefunden. Allenfalls wäre zu Seite 6 zu erwähnen, dass die theoretische Mechanik den Begriff „metastabil" nicht kennt, sondern dass dieser ausschliesslich für die chemischen und physikalischen Gleichgewichte ausserhalb der Mechanik eingeführt worden ist, welche wegen der mannigfaltigern Beschaffenheit ihrer Variabeln mit dem labilen Gleichgewicht der theoretischen Mechanik nicht unmittelbar verglichen werden dürfen. Labile Gleichgewichte sind ja, wie die theoretische Mechanik das scharf genug betont, nur theoretische Grenzfälle, welche es in Wirklichkeit nicht gibt, während metastabile Gleichgewichte durchaus wirkliche Tatsachen sind, mit denen man bequem experimentieren, und deren Eigenschaften man allseitig untersuchen kann. Der begriffliche Unterschied ist der, dass bei den metastabilen Gebilden die mannigfaltigsten Zustandsänderungen zu keinem Verlassen des metastabilen Zustandes führen, ausser einer einzigen bestimmten, nämlich der Einführung der stabilern Phase. Umgekehrt sind die labilen Gebilde dadurch gekennzeichnet, dass sie auf jede beliebige Beeinflussung instabil werden und die entsprechende entgegengesetzte stabile Gleichgewichtslage aufsuchen. Demgemäss stellen auch die metastabilen Gebilde nicht etwa wie die labilen einen Höchstwert der möglichen innern Energie dar, sondern relative Mindestwerte, welche für sehr kleine Änderungen durchaus den Charakter der Stabilität haben und ihn erst für endliche Änderungen verlieren. Ebenso mag erwähnt werden, dass das Wort „metastabil" überhaupt in der klassischen Mechanik nicht vorkommt, sondern ausschliesslich für die Kennzeichnung der chemischen Gleichgewichtsverhältnisse geschaffen worden ist. *W. O.*

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Von J. Formanek unter Mitwirkung von E. Grandmougin. Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zweiter Teil, erste Lieferung. 164 S. Berlin, J. Springer, 1911. Preis M. 10.—.

Das vorliegende Buch ist nach frühern Berichten den Lesern dieser Zeitschrift wohlbekannt. Ebenso ist die vor einiger Zeit erschienene erste Abteilung angezeigt worden, in welcher sich die experimentellen Verfahren und die theoretischen Grundlagen beschrieben und dargelegt fanden. Die vorliegende Lieferung enthält das in Tabellen in ausführlicher Darstellung gegebene Material über die grünen, blauen und roten Farbstoffe und ist von einer ganzen Anzahl graphischer Darstellungen begleitet, welche die verschiedenen Absorptionserscheinungen in leicht vergleichbarer Weise nebeneinander zu kennzeichnen gestatten. Über die Einzelheiten des wertvollen Werkes braucht hier nichts Besonderes hinzugefügt zu werden. Man wird diesen Untersuchungen, welche sich auf ein so wichtiges und mannigfaltiges Gebiet beziehen und in diesem wenigstens einigermassen die alte Technik der anorganischen Analyse ersetzen, in den Fachkreisen das gebührende Interesse entgegenbringen. *W. O.*

Quarzglas. Seine Geschichte, Fabrikation und Verwendung. Von P. Günther. 51 S. Berlin, J. Springer, 1911. Preis M. 1.40.

Geräte aus Quarzglas, d. h. aus geschmolzenem amorphen Quarz, haben in wenigen Jahren einen schnellen Siegeszug, sowohl in das Laboratorium des Phy-

sikers und Chemikers, wie in die grosse Technik erfahren. Die besondern Schwierigkeiten, welche der Behandlung dieses eigentümlichen Materials sich widersetzen, haben nur langsam überwunden werden können, sind aber doch gegenwärtig so weit erledigt, dass praktisch fast unbegrenzte Möglichkeiten für die Anwendungen dieses neuartigen Materials vorhanden sind. Seine besondern Eigentümlichkeiten beruhen bekanntlich darauf, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient ausserordentlich klein ist, und dass daher, während der Stoff die Durchsichtigkeit und die übrigen Eigenschaften des gewöhnlichen Natron- oder Kaliglases besitzt, doch seine Temperaturempfindlichkeit oder Neigung, etwa durch schroffe Temperaturwechsel Sprünge und Risse zu bekommen, praktisch Null ist. Der Verfasser schildert den Entwicklungsgang der Angelegenheit und gibt eine grosse Menge von interessanten und lehrreichen Einzelheiten über die technische Entwicklung des Verfahrens an.

Zufällig ist der Berichterstatter auch noch in der Lage, hinzuzufügen, dass in dem National Physical Laboratory in Kew bei London Versuche angestellt worden sind, Normalmasse aus Quarzglas in die Praxis einzuführen, wozu sich dieses wegen seiner überaus kleinen thermischen Ausdehnung besonders empfiehlt. Indessen hat es sich doch herausgestellt, dass Quarzglas eine instabile Substanz ist, welche im Laufe der Zeit langsame unregelmässige Änderungen erleidet, die einigermassen über das hinausgehen, was man einem exakten Massstab gestatten darf. Für die gewöhnlichen technischen Anwendungen hat dieser Umstand natürlich ebensowenig Bedeutung, wie die gleiche Beschaffenheit des gewöhnlichen Glases dessen technischen Wert beeinträchtigt. *W. O.*

Die neue Mechanik von Henri Poincaré, 22 S.; **Physikalisches über Raum und Zeit** von Emil Cohn, 24 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1911. Preis je M. —.60.

Die beiden Schriften beziehen sich auf den gleichen Gegenstand, auf die Synthese des Raum- und Zeitbegriffes, wie sie durch die Tatsachen der Elektrodynamik und Optik in den letzten Jahren nahegelegt wurde. Da es sich um eine fundamentale Wendung des gesamten menschlichen Denkens handelt, so wird der Leser mit besonderem Dank diese beiden Darstellungen der grundlegenden Ideen hierbei entgegennehmen, welche von gleich ausgezeichneter Seite stammen und daher die Gewähr geben, dass ihm nur gesundeste und klarste Belehrung über das wichtige Problem zuteil wird. Während der geistvolle französische Forscher, dessen allzufrühen Tod wir eben zu beklagen haben, seinen Leser auf das lebhafteste zu fesseln und durch die Plastik und Lebendigkeit seiner Darstellung hinzureissen weiss, liefert der deutsche Autor in einigem Gegensatz dazu eine feinsinnig-ruhige, überaus sorgfältige Analyse derselben Grundgedanken, welche durch die sachgemässen Anwendungen von anschaulichen Modellen doch an Eindringlichkeit gegenüber jener andern Darstellung nicht zurückbleiben. Beide Hefte sind auf das wärmste zu empfehlen. *W. O.*

Über den Becquereleffekt bei komplexen Eisen- und Uransalzen.

Von

Herbert Schiller.

(Mit einer Anmerkung von **Emil Baur.**)

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 12.)

I. Über die Lichtpotentiale der Ferro-Ferrikaliumoxalatelektrode.

Das Potential einer Lösung von Ferro- und Ferrikaliumoxalat verändert sich, wie E. Baur[1]) mitteilte, im Licht. Diesem Einfluss ist die folgende Untersuchung gewidmet, die auf Anregung des Genannten im elektrochemischen Laboratorium zu Braunschweig ausgeführt wurde. In Übereinstimmung mit Chr. Ries[2]) wollen wir die Potentialverschiebung im Licht einen „Becquereleffekt" nennen. Gegenüber Titlestads[3]) reaktionslosen Photo-Voltaketten mit Urano-Uranylsulfat haben die vorliegenden die Besonderheit, dass im Licht noch eine chemische Zersetzung, die Reduktion des Ferrioxalates, einhergeht. Man wird also Reduktionseffekt und Becquereleffekt zusammen beobachten und dabei in Erfahrung bringen können, wie sich beide zueinander verhalten.

Notwendig muss hier eine hinreichend genaue Kenntnis der Dunkelpotentiale der in Arbeit zu nehmenden Systeme vorausgehen. Eine solche verdanken wir hier den Messungen Schapers[4]). Derselbe mass auch die Potentiale mehrfach gesättigter, sog. „invarianter", Lösungen, weil die Absicht bestand, gerade diese der Belichtung zu unterwerfen, um so den Becquereleffekt auch gesondert, für sich allein, zu bekommen. Indessen sind doch im folgenden nur ungesättigte Lösungen belichtet worden, da die gesättigten mehr Störungen durch mangelhaftes Sättigungsgleichgewicht usw. verursachen als Vorteile bieten.

Wegen der Herstellung und Analyse der Lösungen, der Versuchs-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 687 (1908).
[2]) Das Licht in seinen elektr. und magnet. Wirkungen. Leipzig 1909.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 272 (1910).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 308 (1910).

anordnung und der Dunkelpotentiale der Ferro-Ferrikaliumoxalatelektroden, die ich in vollkommener Übereinstimmung mit Schaper fand, verweise ich auf meine Dissertation[1]).

Die Zelle zeigt Fig. 1. Die Elektrode ist ein blankes Platindrahtnetz, das durch einen Glaswürfel an die Vorderwand des rechteckigen Glastroges gedrängt wird. Rechts daneben ein Glasrohr, das mit gelatinierter, $3^1/_2$-norm. Chlorkaliumlösung beschickt ist. Von oben taucht ein Heber ein, der die Verbindung mit der Normalkalomelelektrode herstellt. Der Deckel wird zweckmässig mit Picein gedichtet. Der Gelatine ist zur Sterilisierung etwas Toluol zuzusetzen. Die Rückseite des Troges wird mit einem spiegelnden Stanniolbelag versehen.

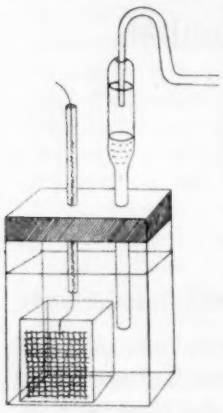


Fig. 1.

Da die Dunkelpotentiale nachmals mehrfach als Kriterium der Lösungszusammensetzung verwendet werden, so habe ich mich durch Analyse von der Brauchbarkeit dieses Vergleiches überzeugt, und z. B. bei einer Zelle nach mehrmaliger Belichtung und entsprechender Reduktion nach dem Dunkelpotential bestimmt: 33% Ferrisalz und 67% Ferrosalz, und hierauf durch Analyse gefunden: 30% Ferrisalz und 70% Ferrosalz, vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen.

Fig. 2 zeigt die Dunkelpotentiale der Zellen Nr. 7, 8, 9 mit bzw. 60, 70, 80% Fe^{III} nach mehrfachen Belichtungen (Indizes 1 bis 6). Die

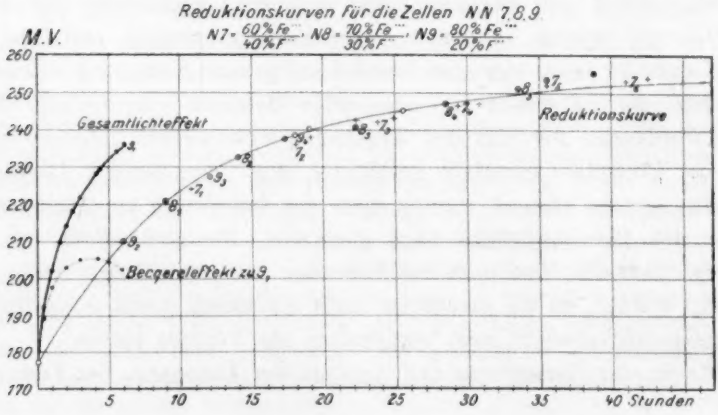


Fig. 2.

[1]) „Über den Becquereleffekt bei komplexen Eisen- und Uransalzen." Riga. Kerkovius. 1912.

Ordinaten sind die Spannungen gegen die N.E.; die Abszissen Belichtungszeiten. Da der Becquereleffekt bei den komplexen Eisenoxalaten negatives Vorzeichen hat, so liegen die Lichtpotentiale oberhalb der Kurve, wie als Beispiel Kurve 9_1 zeigt. Indem wir von dem gesamten Anstieg des Potentials den durch die Reduktion hervorgerufenen abziehen, bekommen wir die punktierte Kurve, die dem reinen Becquereleffekt entspricht. Auf diese Weise lassen sich beide Wirkungen trennen.

Untersucht wurde nun das Verhalten der Elektroden bei gleicher Lichtstärke und wechselnder Zusammensetzung und bei gleicher Zusammensetzung und wechselnder Lichtstärke.

a) Einfluss der Zusammensetzung.

In Fig. 3 ist der zeitliche Verlauf des Potentialanstiegs im Lichte (Anklingen) und Potentialabfall nach dem Verdunkeln (Abklingen) für die Zusammensetzungen:

$$\frac{100}{0},\ \frac{80}{20},\ \frac{70}{30},\ \frac{60}{40},\ \frac{50}{50},\ \frac{0}{\text{gesättigt}}\quad \frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$$

in mol. $K_2C_2O_4$ eingetragen. Die Temperatur war 25°, die Lichtquelle einer Nernstlampe (500 H. M. K.) in 50 cm Entfernung. In Fig. 4 ist derselbe zeitliche Verlauf für die Zusammensetzungen:

$$\frac{100}{0},\ \frac{85}{15},\ \frac{70}{30},\ \frac{30}{70},\ \frac{15}{85},\ \frac{0}{100}\quad \frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$$

in mol. $K_2C_2O_4$ dargestellt. Als Lichtquelle diente hier eine Uviollampe (nominelle Lichtstärke 1000 H. M. K.) in 25 cm Entfernung.

Die gemessenen Lichtpotentiale sind in der Figur durch ausgezogene Kurven verbunden, die strichpunktierten Linien bedeuten den Reduktionseffekt in erster Annäherung, die Kurven, die den reinen Becquereleffekt verdeutlichen, sind gestrichelt. Die gemessenen Lichtpotentialkurven sind mit der fortlaufenden Nummer der Zellen bezeichnet. Die Kurven, die den Reduktionseffekt und den reinen Becquereleffekt veranschaulichen, tragen als Bezeichnung die Nummer der Zelle mit beigefügtem Buchstaben *R*, bzw. *B*.

Die Versuche ergeben, dass der Lichteffekt um so grösser wird, je ferrireicher die Lösung ist.

Die genannten, den reinen Becquereleffekt veranschaulichenden Kurven, zeigen deutlich, dass sowohl die Anfangsgeschwindigkeit als auch der erreichte Maximaleffekt mit zunehmendem Ferrogehalt geringer werden. Sehr schnell, im Vergleich zu den übrigen Zellen, klingen die reinen Ferrikaliumzellen an. Bei allen verwendeten

Lichtquellen war der erreichte Lichteffekt grösser als 0·1 Volt für die erste Stunde. Ein Maximum konnte bei den reinen Ferrizellen nie erreicht werden. Es liegt sicher recht hoch, wie aus dem allgemeinen Verhalten der Zellen mit zunehmendem Ferrigehalte hervorgeht.

Das Abklingen ist bei den ferrohaltigen Zellen schneller als bei den ferrireichen, was auch aus den Figg. 3 und 4 ersichtlich ist.

In den Figg. 3 und 4 fällt es auf, dass die Kurven, die den reinen Becquereleffekt andeuten, besonders für die ferrireichen Zellen, ein Maximum erreichen und dann wieder heruntergehen. Das muss dadurch erklärt werden, dass während der Belichtung mehr Ferrosalz entsteht, und diese Lösung einen niedrigern maximalen Lichteffekt zeigt. Analog

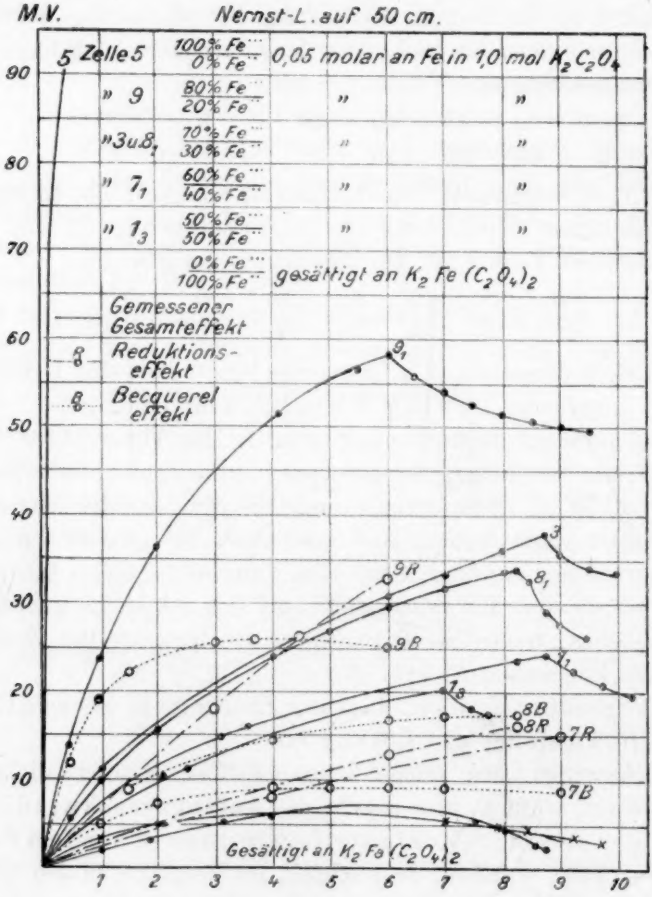


Fig. 3.

hat Titlestad gefunden, dass bei Gegenwart geringer Mengen von Alkohol, welcher reduzierend wirkt, der maximale Lichteffekt niedriger ist, und das Abklingen schneller vor sich geht. Dieser Vorgang muss auch durch den vergrösserten Uranogehalt erklärt werden. Aus der

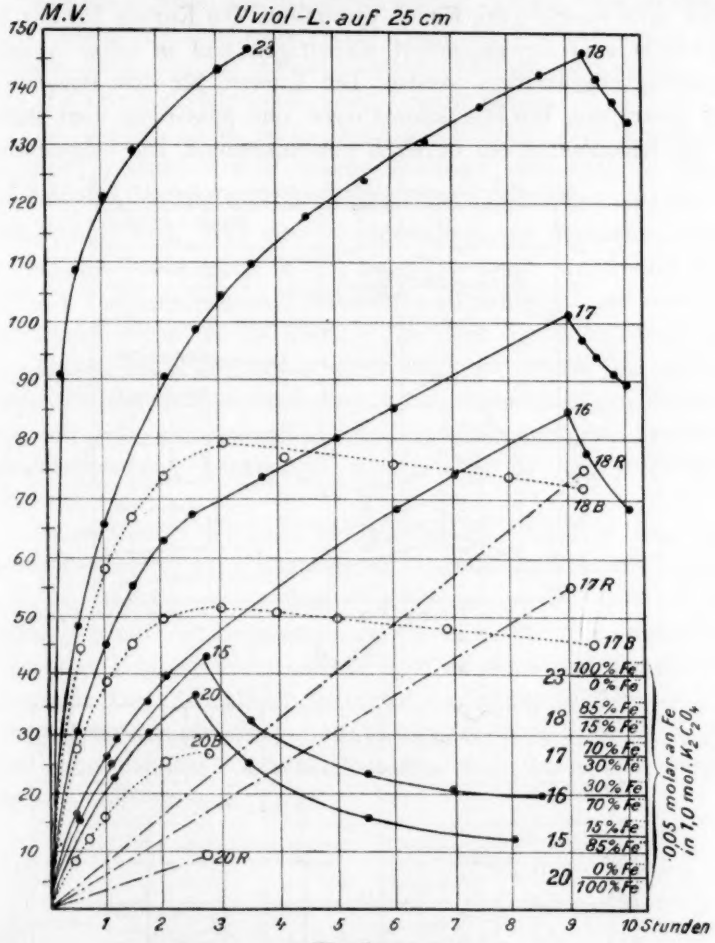


Fig. 4.

Tabelle 12[1]) bei Titlestad ist an der Zelle mit 3% Alkohol, bei der ersten Belichtung auch eine kleine Erniedrigung des anfänglich erreichten Maximalpotentials zu beobachten — ein Ergebnis, welches nach dem soeben Erwähnten bei Anwesenheit eines Reduktionsvorgangs durchaus zu erwarten ist.

[1]) N. Titlestad, „Photo-Voltaketten mit Urano-Uranylsulfat". Leipzig, W. Engelmann 1910, S. 54.

In Übereinstimmung mit der soeben auseinandergesetzten Anschauung stehen die Versuchsergebnisse, welche beim mehrfachen Belichten einer und derselben Zelle erhalten sind (vgl. Fig. 5 u. 6). Hier sind die gemessenen Lichtpotentiale in ein Koordinatensystem eingetragen und durch eine ausgezogene Kurve verbunden. Die Kurven für den Reduktionseffekt sind strichpunktiert eingetragen und in erster Annäherung geradlinig angenommen worden. Die Kurven für den Becquereleffekt sind gestrichelt. Die Reduktionskurven sind ausserdem noch durch ein R, die Becquerelkurven durch B gekennzeichnet. Die beigeschriebenen

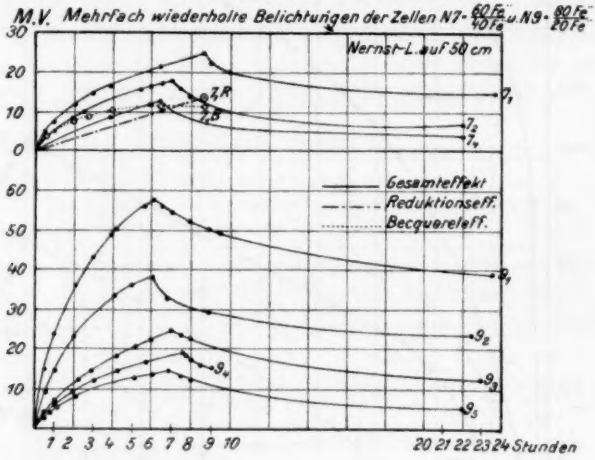


Fig. 5.

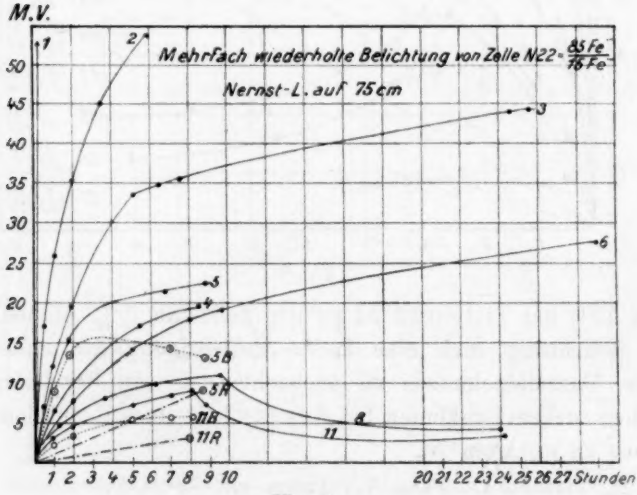


Fig. 6.

kleinen Zahlen geben die Belichtungsfolge an. Es sind nicht alle Belichtungskurven gezeichnet worden, um die Figuren nicht unklar zu machen.

Die graphischen Darstellungen zeigen: erstens, dass mit fortschreitender Reduktion durch die Lichtwirkung der Potentialanstieg im Licht geringer wird, und die Abklingungsgeschwindigkeit zunimmt, zweitens, dass die Maximaleffekte sich einer Grenze nähern.

Bei starken Lichtquellen, wie Tageslicht und Uviollampe, geht die Reaktion praktisch bis zu reinem Ferrosalz, wie aus den Messungen des Dunkelpotentials und aus einer nicht angeführten Analyse hervorgeht. Wählt man aber eine chemisch weniger wirksame Lichtquelle, wie sie die Nernstlampe in 50, besser in 75 cm Entfernung bietet, so geht die Reaktion, wie aus Dunkelpotentialmessungen und einer Analyse hervorgeht, nicht bis zu Ende, — es liegt ein Schwellenwert vor.

Findet keine Reduktion mehr statt, so müssen bei weitern Belichtungen die Zeitpotentialkurven nahe zusammenfallen, denn es handelt sich dann um den reinen Becquereleffekt von Lösungen konstanter Zusammensetzung. Dieses trifft für die Zelle 21, Fig. 7, in erster Annäherung ein.

Zu erwähnen ist noch das eigenartige Verhalten der analytisch reinen Ferrozellen beim Belichten mit chemisch wirksamen Lichtquellen, z. B. der Uviollampe. In Fig. 8 ist dieses für die Zelle 14 und bei Belichtung mit der Uviollampe auf 25 cm Entfernung graphisch dargestellt. Das Dunkelpotential wurde nach wiederholtem Belichten immer negativer. Nach 16maligem Belichten war es für Zelle 14 — 0·51 Volt, dabei schien ein Maximum noch nicht erreicht zu sein. Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine Reduktion von Spuren von Ferrisalz — um eine Reinigung im Licht.

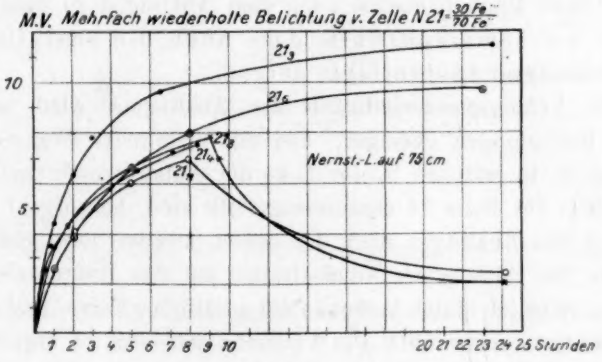


Fig. 7.

Ich erwartete bei den reinen Ferrozellen eigentlich, dass die Lichtpotentialkurven bei wiederholten Belichtungen zusammenfallen würden, weil ich einen reinen Becquereleffekt zu finden dachte. Statt dessen wurden die Lichteffekte bei wiederholten Belichtungen geringer. Der Lichteffekt bei der 16. Belichtung war nur etwa $^1/_3$ des grössten Lichteffekts. Die Kurven stiegen stetig an, anfangs stärker, später schwächer,

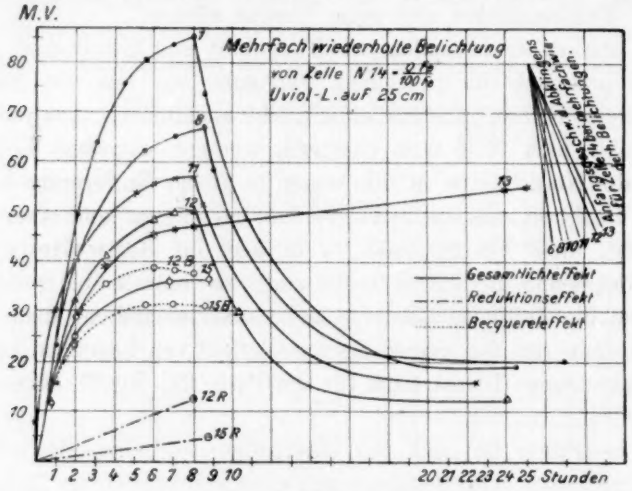


Fig. 8.

was wohl auf schwächer werdende Reduktion hinweisen könnte. Eliminiert man diese Reduktionseffekte, so zeigten auch die so erhaltenen Kurven für den Becquereleffekt (Fig. 8) die Tendenz, immer geringer werdende Maximaleffekte anzugeben. Der Wert dieser korrigierten Kurven für den Becquereleffekt ist allerdings etwas herabgesetzt, schon weil es, wegen der Empfindlichkeit dieser Zellen gegen Oxydation, schwer fällt, ein richtiges Dunkelpotential nach dem Abklingen zu erhalten.

Es ist bemerkenswert, dass auch die analytisch reinen Ferrolösungen Lichteffekte zeigen.

Die Anfangsgeschwindigkeit des Abklingens wird nach wiederholten Belichtungen geringer, was mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit aus Fig. 8, in welcher in der Ecke die Anfangsgeschwindigkeiten des Abklingens für Zelle 14 zusammengestellt sind, hervorgeht. Die Zahlen bedeuten das Abklingen nach der ersten, zweiten usw. Belichtung.

Um den Einfluss der Konzentration auf den Becquereleffekt zu bestimmen, habe ich einige Versuche mit gesättigten Ferro- und Ferrikaliumoxalatlösungen ausgeführt. Die Versuche scheinen zu ergeben, dass die Konzentration auf das Lichtpotential keinen wesentlichen Einfluss hat.

b) Einfluss der Lichtstärke.

Aus Fig. 9 ist der Einfluss der Lichtstärke zu ersehen.

Die Kurven, die Zellen gleicher Zusammensetzung entsprechen, sind mit gleicher Strichart ausgezogen.

Man sieht, dass sowohl die Anfangsgeschwindigkeit des Anklingens als auch der erreichte Maximaleffekt im Licht mit steigender Lichtstärke grösser werden.

Diese Zellen im Reaktionszustande sind an und für sich nicht besonders geeignet, um an ihnen die von Baur[1]) und Goldmann[2]) aufgefundenen Lichtgesetze nachprüfen zu können, weil die Reaktion durch ihren spezifischen Einfluss die allgemeinen Gesetzmässigkeiten trübt. Trotzdem sind diese Gesetzmässigkeiten nicht zu verkennen.

Es soll die Anfangsgeschwindigkeit des Anklingens der Lichtstärke proportional sein.

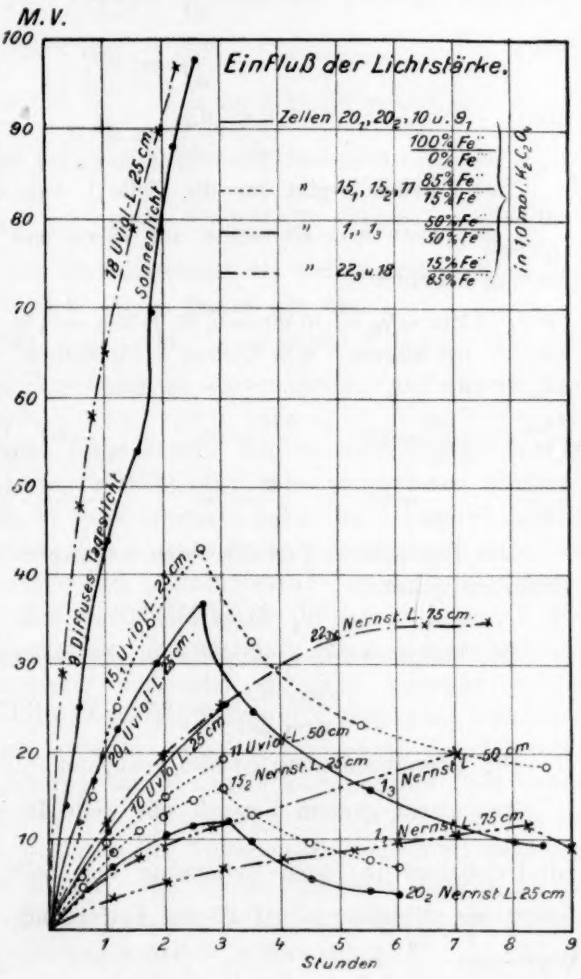


Fig. 9.

Da der spezifische Einfluss der Reduktion gegenüber der grossen

[1]) „Über ein Modell der Kohlensäureassimilation", Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 683—710 (1908).

[2]) Ann. d. Phys. [4] **27**, 450 (1908).

Anfangsgeschwindigkeit des Anklingens zu vernachlässigen ist, so kann man den Differentialquotienten direkt den Messungen entnehmen.

Das Gesetz besagt:

$$\frac{d\pi_1}{dt} = kJ_1,$$

und:

$$\frac{d\pi_2}{dt} = kJ_2,$$

also:

$$\frac{d\pi_1}{dt} : \frac{d\pi_2}{dt} = J_1 : J_2.$$

Der Versuch ergibt für die Zelle 1 von der Zusammensetzung $\frac{50\,Fe^{III}}{50\,Fe^{II}}$, wenn man sie einmal aus 75 cm und dann aus 50 cm Entfernung belichtet:

dt	5 Min. = $^1/_{12}$ St.	10 Min. = $^1/_6$ St.	15 Min. = $^1/_4$ St.	
$d\pi_{75}$	0·3 Millivolt	0·75 Millivolt	1·1 Millivolt	
$d\pi_{50}$	0·8 „	1·5 „	2·0 „	
$\frac{d\pi_{75}}{dt}$	$\frac{0{\cdot}3}{^1/_{12}} = 3{\cdot}6$	$\frac{0{\cdot}75}{^1/_6} = 4{\cdot}5$	$\frac{1{\cdot}1}{^1/_4} = 4{\cdot}4$	$\frac{d\pi_{75}}{dt} = 4{\cdot}2$ Mittelwert
$\frac{d\pi_{50}}{dt}$	$\frac{0{\cdot}8}{^1/_{12}} = 9{\cdot}6$	$\frac{1{\cdot}5}{^1/_6} = 9{\cdot}0$	$\frac{2{\cdot}0}{^1/_4} = 8{\cdot}0$	$\frac{d\pi_{50}}{dt} = 8{\cdot}9$ „

Die Lichtstärken verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der Entfernung, also:

$$J_1 : J_2 = 75^2 : 50^2 = 2{\cdot}25.$$

Das entsprechende Verhältnis für die Differentialquotienten ist:

$$\frac{d\pi_{50}}{dt} : \frac{d\pi_{75}}{dt} = 8{\cdot}9 : 4{\cdot}2 = 2{\cdot}12.$$

Die Übereinstimmung ist also genügend.

Aus einem zweiten Versuch mit Zelle $10 = \frac{0\,Fe^{III}}{100\,Fe^{II}}$, belichtet mit Uviollampe in 50 cm Entfernung und Zelle $20 = \frac{0\,Fe^{III}}{100\,Fe^{II}}$, belichtet mit Uviollampe auf 25 cm Entfernung, findet man für den Quotienten $\frac{d\pi}{dt}$ nach:

15 Minuten = $^1/_4$ Stunde,

bzw.: 24 „ = $^2/_3$ „

$$\frac{d\pi_{\text{u. v. }50}}{dt} = \frac{1{\cdot}0\text{ Millivolt}}{^1/_4} = 4$$

und:

$$\frac{d\pi_{\text{u. v. }25}}{dt} = \frac{6{\cdot}4\text{ Millivolt}}{^2/_3} = 16.$$

Die Lichtstärken verhalten sich auch wie 25^2 zu 50^2, also, wie 4 zu 16.

Die Übereinstimmung ist somit eine vollständige.

Aus Zelle $6 = \frac{0\,Fe^{III}}{100\,Fe^{II}}$, belichtet mit diffusem Tageslicht bei blauem Himmel, findet man:

$$\frac{d\pi_{Tag}}{dt} = \frac{14 \text{ Millivolt}}{^1/_4} = 56 \text{ Millivolt pro Stunde}$$

für die Uviollampe auf $^1/_2$ m Entfernung fanden wir soeben:

$$\frac{d\pi_{u.\,v.\,50}}{dt} = 4 \text{ Millivolt pro Stunde.}$$

Nehmen wir für die Lichtstärke der Uviollampe in $^1/_2$ m Entfernung etwa 2000 N. H. K. an, so finden wir aus:

$$2000 : x = 4 : 56; \quad x = 28000 \text{ N. H. K.}$$

die Lichtstärke des Tageslichts bei blauem Himmel und weissen Wolken zu etwa 28000 N. H. K.

Bei schwächerm Licht kommt man zu einer Grenze der photochemischen Zersetzung, worauf schon oben hingewiesen wurde. Für die Existenz dieses Schwellenwerts hat schon Schaper[1]) Anzeichen gefunden. Merkwürdig ist es, dass dieser Schwellenwert nicht zusammenfällt mit demjenigen, der nach Titlestad[2]) auch für den Becquereleffekt vorhanden sein muss. Mit andern Worten: Es gibt Lösungen von Ferro-Ferrikaliumoxalat, die, bei einer gewissen Zusammensetzung einer gewissen Helligkeit ausgesetzt, sich nicht zersetzen, wohl aber noch in ihrem Potential darauf reagieren. Dies wird man am einfachsten wohl damit erklären, dass die unterhalb des Schwellenwerts der Zersetzung zur Geltung kommenden Potentialverschiebungen allein der Lichtsaugung des Ferrosalzes zuzuschreiben sind, und dass der Zersetzungsschwellenwert zugleich den Schwellenwert für die Lichtsaugung des Ferrisalzes vorstellt. Es ist das ein Befund, dem offenbar eine erhebliche Bedeutung für die Auffassung der Photo-Voltaketten zugesprochen werden muss.

Die Erscheinung besteht darin, dass bei mehrfachem Belichten mit schwächern Lichtquellen, z. B. mit der Nernstlampe, auf 50, bzw. 75 cm Entfernung die Dunkelpotentiale nach einem Punkte zu konvergieren. Die Unterschiede der Dunkelpotentiale vor und nach der Belichtung verschwinden fast ganz, was Stillstand der Reduktion bedeutet.

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

In der folgenden Tabelle sind die Dunkelpotentiale vor und nach der Belichtung, bzw. dem Abklingen, bei mehrfacher Belichtung mit einer Nernstlampe von etwa 500 M. H. K. auf 50 cm Entfernung angegeben (vgl. S. 653).

Die Dunkelpotentiale und auch die Analyse weisen darauf hin, dass für die angeführte Lichtstärke, also etwa 2000 M. H. K., der Schwellenwert der Lichtwirkung bei etwa $\frac{30\ Fe^{III}}{70\ Fe^{II}}$ liegt.

Eine andere Serie mit Zusammensetzungen $\frac{30\ Fe^{III}}{70\ Fe^{II}}$, $\frac{85\ Fe^{III}}{15\ Fe^{II}}$ und $\frac{100\ Fe^{III}}{0\ Fe^{II}}$ und den Anfangsdunkelpotentialen — 226 Millivolt, — 154 Millivolt und + 72 Millivolt, bezogen auf die Kalomelelektrode, zeigten nach 13-, bzw. 19-maliger Belichtung mit der Nernstlampe auf 75 cm die Dunkelpotentiale: — 253 Millivolt, — 243 Millivolt und — 237 Millivolt, bezogen auf die Kalomelelektrode, oder: + 0·03 Volt, + 0·04 Volt und + 0·046 Volt, bezogen auf die Wasserstoffelektrode. Der Mittelwert ist + 0·039 Millivolt.

Diesem Dunkelpotential entspricht eine Zusammensetzung von etwa $\frac{42\ Fe^{III}}{58\ Fe^{II}}$.

Der Schwellenwert für die Nernstlampe auf 75 cm, also einer Lichtstärke von rund 900 M. H. K., liegt bei einer Zusammensetzung von etwa $\frac{42\ Fe^{III}}{58\ Fe^{II}}$.

Auf den Zeitpotentialkurven sieht man auch[1]), dass nicht nur die Dunkelpotentiale für mehrere Zellen, nach häufig wiederholten Belichtungen, konvergieren, sondern auch die Lichtpotentiale.

II. Lichtpotentiale der Uransalze.

Es war von Interesse, die beim Eisenoxalat gefundene Überlagerung der Potentialänderung im Lichte und der Zersetzung infolge der photochemischen Reaktion auch bei den Uransalzen zu studieren, um so mehr, als hier das Verhalten im reaktionslosen Zustande durch die Untersuchungen von Titlestad über die Photo-Voltaketten mit Urano-Uranylsulfat bekannt ist.

Ich habe zunächst Uranformiatlösungen auf ihr Lichtpotential untersucht und daran anschliessend einige Messungen an den Uranoxalaten

[1]) Vgl. meine Dissertation.

		Dunkelpotentiale (D. P.) bezogen auf die norm. Kalomelelektrode						Zusammensetzung aus dem D. P. bzw. auf H-Elektrode
		Erste Belichtung	Zweite Belichtung	Dritte Belichtung	Vierte Belichtung	Fünfte Belichtung	Sechste Belichtung	
Zelle 7 = $\frac{60\ Fe^{III}}{40\ Fe^{II}}$	D. P. vor Beginn der Belichtung	— 224 M.V.	— 236 M.V.	— 242 M.V.	— 246 M.V.	— 250 M.V.	— 253 M.V.	
	D. P. nach der Belichtung (abgeklungen)	— 238 M.V.	— 243 M.V.	— 247 M.V.	— 250 M.V.	— 254 M.V.	— 254 M.V.	+ 0·029 V. = $\frac{33\ Fe^{III}}{67\ Fe^{II}}$
Zelle 8 = $\frac{70\ Fe^{III}}{30\ Fe^{II}}$	D. P. vor Beginn der Belichtung	— 220 M.V.	— 232 M.V.	— 240 M.V.	— 246·7 M.V.	— 251 M.V		
	D. P. nach der Belichtung (abgeklungen)	— 237 M.V.	— 240 M.V.	— 247 M.V.	— 253 M.V.	— 254·6 M.V.		+ 0·0284 V. = $\frac{32{\cdot}5\ Fe^{III}}{67{\cdot}5\ Fe^{II}}$
Zelle 9 = $\frac{80\ Fe^{III}}{20\ Fe^{II}}$	D. P. vor Beginn der Belichtung	— 177 M.V.	— 204 M.V.	— 227 M.V.	— 238 M.V.	— 245 M.V.		
	D. P. nach der Belichtung (abgeklungen)	— 210 M.V.	— 227 M.V.	— 240 M.V.	— 245 M.V.	— 250 M.V. interpoliert		+ 0·033 V. = $\frac{37\ Fe^{III}}{63\ Fe^{II}}$

vorgenommen, soweit es erforderlich schien, um die Gleichartigkeit des Verlaufes in den verschiedenen Fällen zu prüfen.

Besonders war hier wie auch bei den Eisenoxalaten zu untersuchen, ob auch das analytisch reine Uranosalz lichtempfindlich ist, im Hinblick auf gewisse kritische Bemerkungen, welche von Samsonow[1]) gegen die Arbeit von Titlestad geltend gemacht wurden.

Zu diesem Zweck wurde auch das Verhalten der reinen Uranosulfatlösung im Lichte studiert. Titlestad hatte dieses wegen der Schwierigkeiten der Potentialeinstellung in den Grenzgebieten der reinen Salze unterlassen.

Es wurden zwei Vorratslösungen hergestellt von $^1/_{20}$-mol. Urano- und Uranylsulfat, beide 0·35-normal an freier Schwefelsäure. Durch Vermischen beider und Zusatz von 2-mol. $NaHCO_2$-, bzw. 2-mol. $K_2C_2O_4$-Lösung bekam ich Uranformiat- und -oxalatlösungen gewünschter Zusammensetzung.

a) Das Verhalten von reinem Urano- und Uranylsulfat im Licht.

Wie schon erwähnt wurde, erhob Samsonow Bedenken gegen die von E. Baur und Titlestad gegebenen Anschauungen über den Mechanismus des Becquereleffekts. Samsonow bemängelte an der Arbeit von Titlestad, 1. dass kein Versuch mit reiner Uranosulfatlösung ausgeführt worden ist, und 2. dass keine Versuche mit Urano-Uranylsulfatlösungen bei längerer Belichtungsdauer gemacht worden sind.

Auf Grund von eigenen Versuchen kam Samsonow zum Schluss, dass reinen Uranosulfatlösungen keine Lichtempfindlichkeit zukomme, und dass nach längerm Belichten kein Abklingen im Dunkeln wahrzunehmen sei. Auf Samsonows Rührversuche und die Versuche mit den ausgewechselten Elektroden sei hier nicht eingegangen, da hier so viele Komplikationen möglich sind, dass an ein exaktes Entscheiden der aufgeworfenen Frage auf Grund der genannten Versuche meines Erachtens nicht gedacht werden kann.

Ich habe nun mit grösstmöglicher Sorgfalt, unter Anwendung reinster Lösungen und Vermeidung aller Verunreinigungen wie Staub usw. die Versuche wiederholt und dabei reines Uranosulfat gewählt, um die Studien von Titlestad zu ergänzen. Um eine gewisse, theoretisch zu erwartende Umkehrerscheinung zu fassen, wurde auch ein Versuch mit reinem Uranylsulfat angestellt.

Als Lichtquelle diente eine Uviolquecksilberdampflampe, weil bei

[1]) Zeitschr. f. wiss. Photog. **9**, 12—18.

geringen Lichtintensitäten leicht Unregelmässigkeiten in der Potentialeinstellung möglich sind.

Fig. 10 zeigt das Verhalten der reinen Uranosulfat- und Uranylsulfatzellen bei mehrfach wiederholter Belichtung. Die auf das Uranosulfat bezüglichen Kurven sind gestrichelt. Die Zeit ist in Stunden als Abszisse, das Potential bezogen auf die Normalkalomelelektrode in Millivolt als Ordinate eingetragen. Die Anordnung der Lichtpotentialkurven ist etwas anders als im I. Teil. Die Kurven sind hier nicht mit ihren Anfangspunkten zusammengelegt, sondern gehen von den Dunkelpotentialen aus, welche auf der Ordinate eingetragen sind. Es hat sich nämlich gezeigt, dass hier die Dunkelpotentiale sich oft schlecht einstellen. Erst im Licht passt sich das Potential der Reaktion sicher und schnell an.

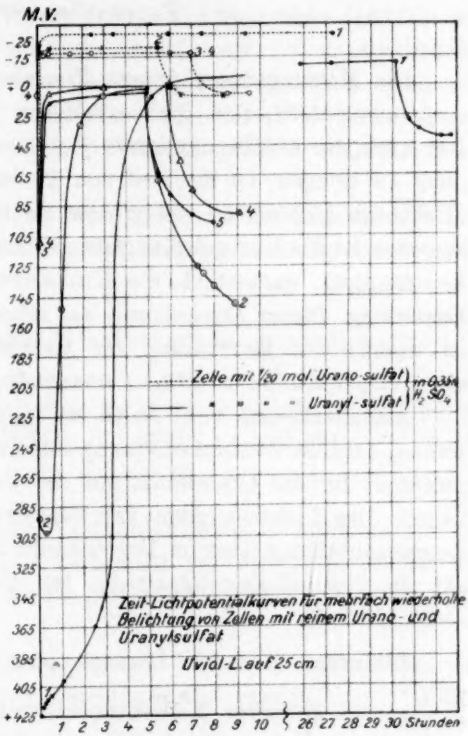


Fig. 10.

Die Reihenfolge der Belichtungen ist durch die arabischen Zahlen angedeutet. Die erste Belichtung dauerte 30 Stunden, erstens, damit die eventuellen organischen Verunreinigungen zerstört würden, und zweitens, um zu zeigen, dass auch bei langandauernder Belichtung ein regelmässiges Abklingen eintritt. Die Lichtmaxima zeigen keinen bestimmten Gang und dürfen wohl innerhalb der Fehlergrenzen als konstant angenommen werden.

Der Versuch zeigt auch eine recht gute Reproduzierbarkeit des Anklingens und Abklingens im Licht. Die Anklingungs- und Abklingungskurven für den dritten und vierten Belichtungsversuch fallen zusammen. Der Versuch ergibt ferner, dass die reinen Uranosulfatzellen bei Belichtungen mit der erwähnten Lichtstärke in etwa drei Stunden vollkommen abklingen.

Charakteristisch ist, dass bei den grossen Lichtstärken das Maximal-

potential im Lichte sehr schnell erreicht ist. Bei diesem Versuch ist der weitere horizontale Verlauf der Lichtkurve sehr ausgeprägt, zum Unterschied von den Zellen im Reaktionszustande.

Die Lichtempfindlichkeit des reinen Uranosulfats dürfte somit wohl vollkommen sicher festgestellt sein. Alle untersuchten Urano- und Ferrosalze erwiesen sich als lichtempfindlich.

Die Messungen an reinem Uranylsulfat sind ebenfalls in Fig. 10 zusammengestellt, und die bezüglichen Kurven sind voll ausgezogen. Um auch die Abklingungskurve für die erste Belichtung auf die Zeichnung zu bringen, ist die Zeit von 10 bis 26 Stunden ausgelassen. Die Effekte im Lichte sind viel grösser als bei dem reinen Uranosulfat. Zu beachten ist die Unregelmässigkeit des Anklingens bei den beiden ersten Belichtungen, namentlich die Umkehrerscheinung bei der zweiten Belichtung. Dieser Erscheinung war schon Titlestad auf der Spur; sie ist wichtig zur Beurteilung der Ansicht Baurs, wonach wir es mit einer Superposition zweier zu trennenden Wirkungen zu tun haben.

Auffallend und wohl Zufall ist es, dass für die gegebene Konzentration, Acidität, Zusammensetzung und Lichtstärke die maximalen Lichtpotentiale für das Uranosulfat und das Uranylsulfat so nahe beieinander liegen. Das Lichtmaximum der Uranylsulfatlösung von der gegebenen Zusammensetzung liegt im Durchschnitt bei etwa + 5 Millivolt, bezogen auf die Normalkalomelelektrode, für die Uranosulfatlösung bei etwa — 20 Millivolt.

Titlestad fand bei Lösungen der Zusammensetzung $\frac{97\ U^{VI}}{3\ U^{IV}}$ und $\frac{25\ U^{VI}}{75\ U^{IV}}$ bei grösserer Konzentration und geringerer Lichtstärke einen Unterschied der Lichtmaximalpotentiale

$$\pi_{max.}\frac{97\ U^{VI}}{3\ U^{IV}} - \pi_{max.}\frac{25\ U^{VI}}{75\ U^{IV}} = -0{\cdot}32 \text{ Volt},$$

während die Differenz der Dunkelpotentiale sich zu 0·056 Volt berechnen lässt.

Wir sehen also, dass die absoluten Potentiale für die uranoreichen Lösungen im Licht im allgemeinen negativer sind als für die uranylreichen, obwohl die Lichteffekte hier grösser sind.

b) Potentiale der Urano-Uranylformiatelektrode.

Die belichteten Lösungen sind an Gesamturan $^1/_{40}$-mol., an freier Schwefelsäure 0·175-norm., an Natriumformiat 1·0-mol.

Während sich die Dunkelpotentiale bei den Eisenkaliumoxalatzellen, besonders bei den ferroreichen, sehr gut einstellen, so dass man aus dem Dunkelpotential einer Eisenoxalatzelle auf deren Zusammensetzung schliessen konnte, ist dieses bei den Urano-Uranylformiatelektroden nicht der Fall. Die Einstellung der Dunkelpotentiale ist träge und ungleichmässig, ebenso klingen die Uranylformiatlösungen sehr langsam ab. Letzteres ist wohl auch der Grund für die schlechte und unregelmässige Einstellung der Dunkelpotentiale. Das viele Tage dauernde Abklingen bedingt grosse Fehlerquellen durch Oxydation usw., so dass bei der gegebenen Versuchsanordnung ganz richtige Dunkelpotentiale kaum zu erwarten sind.

Die wahrscheinlichsten Mittelwerte stehen in der folgenden Tabelle verzeichnet. π_H bedeutet das Potential, bezogen auf die Wasserstoffelektrode.

Dunkelpotentiale von Urano-Uranylformiatelektroden bei 25°.

Nr.	25	26	27	29	30
Zusammensetzung	$\frac{100\ U^{VI}}{0\ U^{IV}}$	$\frac{80\ U^{VI}}{20\ U^{IV}}$	$\frac{60\ U^{VI}}{40\ U^{IV}}$	$\frac{20\ U^{VI}}{80\ U^{IV}}$	$\frac{0\ U^{VI}}{100\ U^{IV}}$
π_H	+ 333	+ 103	+ 68	+ 43	+ 39

Wie ersichtlich, sind die Uranformiatpotentiale positiver als die Eisenkaliumoxalatpotentiale. Der Fortschritt der Reduktion konnte bei den Uranformiatzellen wegen der Unsicherheit der Dunkelpotentiale nicht aus diesen ersehen werden.

Der photochemische Vorgang, um den es sich beim Belichten von Uranylsulfat bei Gegenwart von Natriumformiat handelt, ist:

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 3H^{\cdot} + HCOO^{\prime} = U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + CO_2 + 2H_2O.$$

Diese Reduktion wirkt auf das Potential der Elektrode negativierend. Unabhängig von diesem Reduktionseffekt verläuft ein zweiter Vorgang — der Becquereleffekt, welcher, wie die Messungen ergaben, auch negativierend wirkt. Den gemessenen Gesamteffekt im Licht kann man auch hier als eine Überlagerung des Reduktionseffekts und des Becquereleffekts auffassen, ganz ähnlich wie bei den Eisenoxalaten. Namentlich ist hervorzuheben, dass auch das reine Uranosalz einen Lichteffekt zeigte.

Untersucht wurden die Einflüsse der Zusammensetzung und der Lichtstärke auf das Potential der Urano-Uranylelektrode. In den Fig. 11 bis 15 sind der Lichteinfluss auf das Potential der Zellen 25, 26, 27, 29 und 30 dargestellt. Die Zeit ist auf der Abszisse in Stunden und das

Potential auf der Ordinate in Millivolt eingetragen. Die dünn ausgezogenen Kurven beziehen sich auf Belichtungen mit der Nernstlampe auf 75 cm, die dick ausgezogenen Kurven und alle Kurven in Fig. 15 für Zelle 30 beziehen sich auf Belichtungen mit der Uviollampe auf 25 cm. Die arabischen Ziffern bezeichnen die Belichtungsfolge. Alle Zeit-Lichtpotentialkurven sind mit ihren gemessenen Anfangsdunkelpotentialen in das Koordinatensystem eingetragen. Die Anfangspunkte der Kurven sind auf der Ordinate bezeichnet.

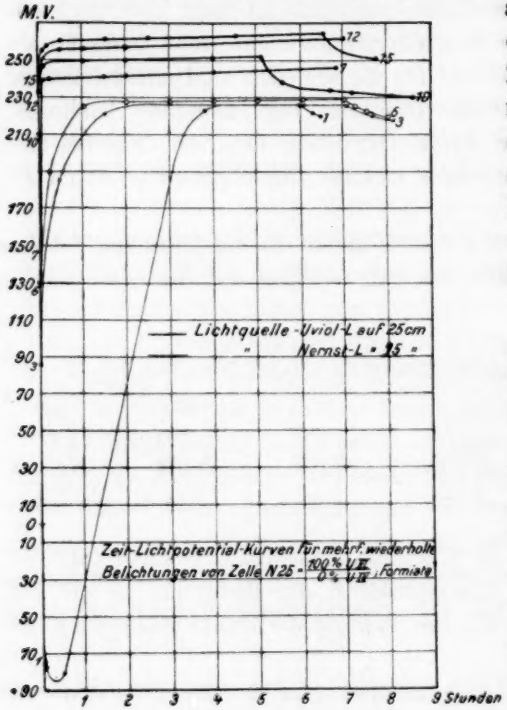


Fig. 11.

Die Versuche ergaben ganz deutlich, dass sowohl die Anfangsgeschwindigkeit, als auch der im Licht zu erreichende Maximaleffekt mit zunehmendem Gehalt an Uranosalz geringer werden. Ein umgekehrtes Verhalten zeigt das Abklingen, welches mit zunehmendem Uranogehalt immer schneller wird.

Betrachtet man die Kurven, welche den zeitlichen Verlauf des Potentialanstiegs beim Belichten mit der Nernstlampe auf 75 cm veranschaulichen, so fällt es auf, dass die Zeit-Lichtpotentialkurven für verschiedene Belichtungen einer Zelle mit den vorhergehenden nahezu zusammenfallen. Nach den Erfahrungen, welche wir bei den Eisensalzen gemacht haben, kann dieses nur so interpretiert werden, dass bei der genannten Lichtstärke überhaupt keine Reduktion eintritt, wir uns also für alle Zusammensetzungen unter dem Schwellenwert der Lichtstärke für die photochemische Zersetzung befinden. Deswegen verlaufen auch die obern Kurvenäste völlig horizontal. Wäre merkliche Reduktion vorhanden, so müssten die obern Kurvenäste ständig ansteigen. Eine Analyse des Inhalts der Zelle 27, welche nach der zehnten Belichtung ausgeführt wurde, dient noch als weitere Bestätigung. Das Uran wurde in 5 ccm der Lösung

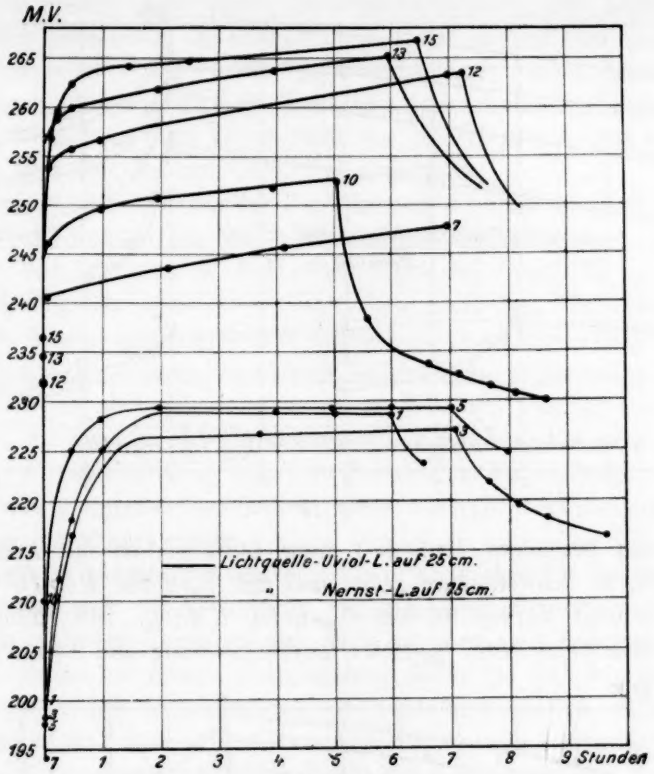

M.V.
265
260
255
250
245
240
235
230
225
220
215
210
205
200
195
15
13
12
10
7
5
3
1
Lichtquelle-Uviol-L. auf 25 cm.
" Nernst-L. auf 75 cm.
1 2 3 4 5 6 7 8 9 Stunden

Fig. 12.

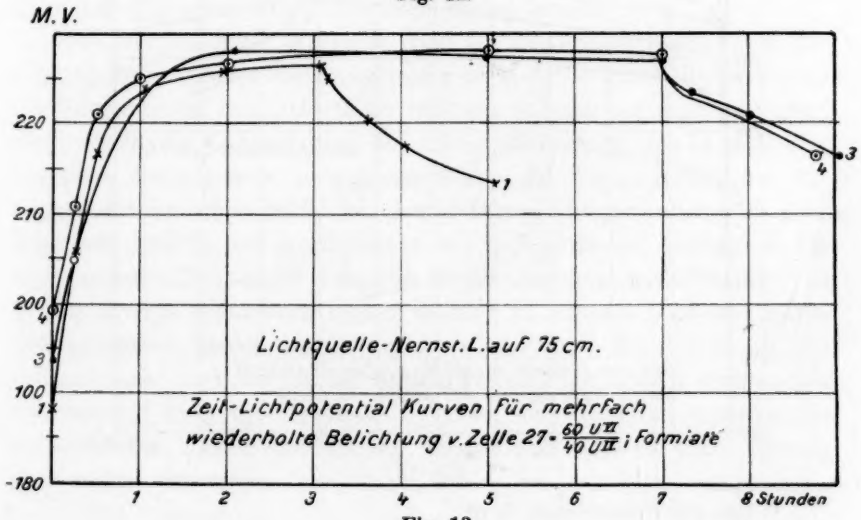

M.V.
220
210
200
100
-180
Lichtquelle-Nernst.L. auf 75 cm.
Zeit-Lichtpotential Kurven für mehrfach
wiederholte Belichtung v. Zelle 27 · 60 U II / 40 U II ; Formiate
1 2 3 4 5 6 7 8 Stunden

Fig. 13.

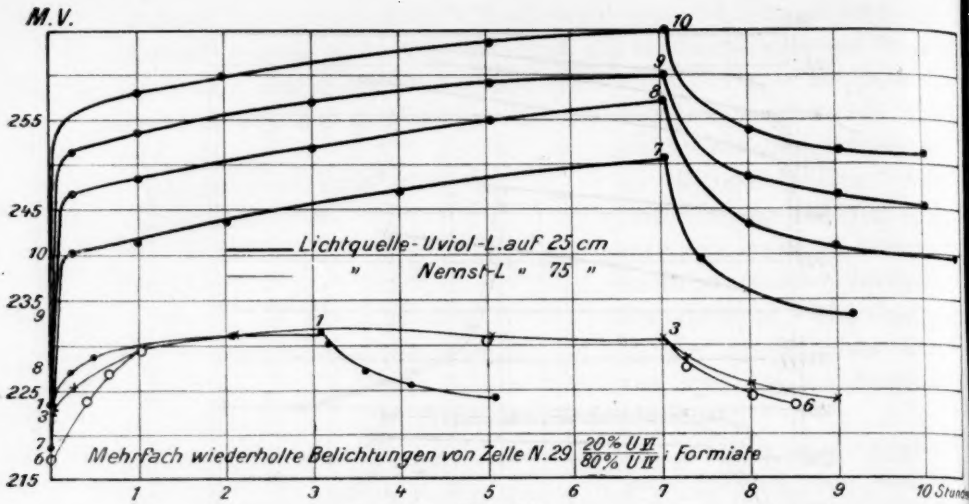


Fig. 14.

nach einer besondern Methode[1]) unter Luftabschluss mit Ammoniak ausgefällt, in Schwefelsäure gelöst und mit $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ titriert.

Gebraucht wurden 9·5 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$. Die Füllung der Zelle bestand aus 3 ccm $^1/_{20}$-mol. Uranylsulfatlösung und 2 ccm $^1/_{20}$-mol.

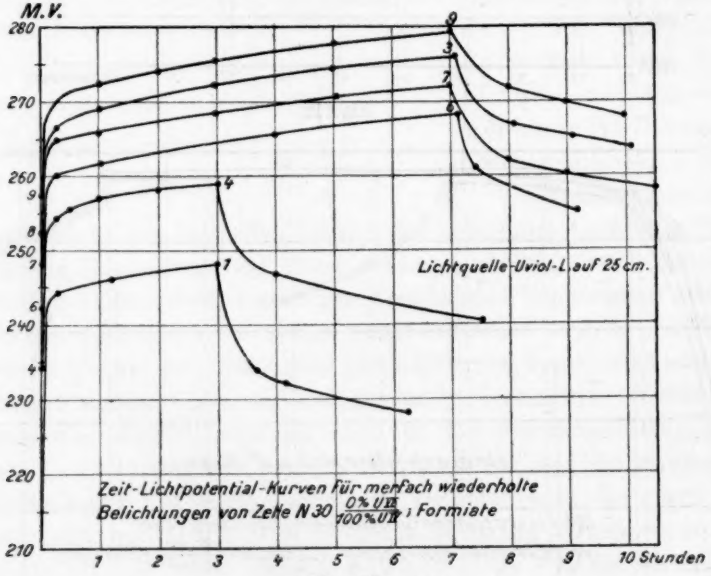


Fig. 15.

[1]) Vgl. meine Dissertation S. 62.

Uranosulfatlösung, dazu 5 ccm Natriumformiatlösung. Die Lösung ist nach ihrer Herstellung an Uranosalz $^1/_{100}$-molar. Es müssten somit auf 5 ccm des Zelleninhalts 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ verbraucht werden, nötig waren aber nur 9·5 ccm. Es ist also nach zehnmaliger Belichtung mit der Nernstlampe auf 75 cm nicht nur kein Uran reduziert worden, sondern eher eine geringe Oxydation eingetreten.

Ähnliches ist auch aus den Dunkelpotentialen nach dem Verdunkeln zu ersehen. Können wir ein vollkommenes Abklingen auch erst in längerer Zeit erwarten, so steht doch nichts im Wege, für jede Zelle die nach ungefähr gleichen Zeitintervallen nach dem Verdunkeln gemessenen Werte als vergleichbar anzusehen. Dann bemerken wir bei den mit der Uviollampe belichteten Zellen einen regelmässigen Gang der Dunkelpotentiale nach der negativen Seite zu, was auf Reduktion hinweist, während bei den Belichtungen mit der Nernstlampe in 75 cm Abstand ein solcher Gang nicht zu beobachten ist, vielmehr nur ein kleines und unregelmässiges Schwanken nach der positiven und negativen Seite sich bemerkbar macht.

Damit ist ein sicherer Beweis dafür erbracht, dass für die erwähnte Zusammensetzung die Lichtstärke von fast 1000 Hefnerkerzen unter dem Schwellenwert liegt, welcher nötig ist, um eine Zersetzung einzuleiten. Selbst bei reinem Uranylformiat (Zelle 25) war, wie der Versuch zeigte, beim Belichten mit der Nernstlampe in 75 cm Abstand keine dauernde Zersetzung zu bemerken. Dieser hohe Schwellenwert ist wohl auch der Grund, weswegen Fay[1]) keine Zersetzung von Ameisensäure bei Gegenwart von Uransalzen finden konnte.

Des weitern muss auffallen, dass die maximalen Lichteffekte für alle geprüften Zusammensetzungen sehr nahe bei — 230 Millivolt liegen. Die Verringerung des Lichteffekts (welcher ja nach der negativen Seite liegt) durch die Vergrösserung des Uranogehalts wird also in dem vorliegenden Falle gerade kompensiert durch die Negativierung des Potentials bei fortschreitender Reduktion. Dieses Zusammenfallen ist aber wohl rein zufällig und begründet in der Konzentration, Acidität, in der angewendeten Lichtstärke usw., da es im Uviollicht nicht auftritt. In diesem ist eine Reduktionswirkung deutlich zu erkennen: die maximalen Lichtpotentiale werden immer negativer, die obern Kurvenäste steigen anfangs recht stark an, um bei weitern Belichtungen immer horizontaler zu werden; auch die Abstände zwischen den Maximalpotentialen im Licht werden immer kleiner und nähern sich merklich einer Grenze, dem reinen Uranosalz.

[1]) Vgl. weiter unten.

Die Zelle 30, welche reines Uranosalz enthalten soll, zeigt merkliche Reduktionserscheinungen, nicht nur in ihrem Verhalten im Licht, sondern auch durch ständig steigendes Dunkelpotential, welch letzteres anfangs viel zu niedrig lag. Hier muss Reinigung im Licht durch Reduktion, nach vorangegangener Oxydation beim Stehen, angenommen werden.

Eine eigentümliche Erscheinung, auf welche schon beim Ferro-Ferrikaliumoxalat hingewiesen wurde, macht sich auch beim Urano-Uranylformiat bemerkbar: das Abklingen wird mit zunehmender Wiederholung der Belichtungen etwas langsamer, trotzdem hier, wegen des zunehmenden Uranogehalts, eine Beschleunigung zu erwarten ist, wofür eine Erklärung auf Grund des bisher vorhandenen Materials schwer zu geben ist.

Über das besondere Verhalten des reinen Uranylformiats bei den ersten Belichtungen siehe weiter unten.

Fasst man die Versuchsergebnisse an der Urano-Uranylelektrode kurz zusammen und vergleicht sie mit den am Eisenoxalat gefundenen, so bemerkt man, dass die Uranformiatelektroden viel schneller anklingen und ein Maximum erreichen, als dieses beim Eisen der Fall war. Die Eisenoxalatelektroden klingen dafür schneller ab und geben ein sichereres Dunkelpotential, als dieses beim Uranformiat geschah. Die gemessenen Lichteffekte sind beim Uranformiat grösser als beim Eisenoxalat und schwanken zwischen 6 und 300 Millivolt. Belichtung wirkt in beiden Fällen auf das Potential negativierend.

c) Potentiale der Urano-Uranyloxalatelektrode.

Als Ergänzung zu den vorhergehenden Versuchen sind noch einige orientierende Messungen an der Urano-Uranyloxalatelektrode ausgeführt worden.

Eine Komplikation, welche alsbald hinzutrat, war, dass man selbst aus verdünnten Lösungen keine Gemische herstellen konnte, ohne dass sich Bodenkörper ausschieden.

Der qualitative Versuch zeigt folgendes: War viel Uranylsalz zugegen, so schieden sich allmählich rötlichviolette Kriställchen aus, deren Lösung durch vergrösserte Kaliumoxalatkonzentration begünstigt wurde. War das Uranosalz überwiegend, so erhielt man einen feinpulverigen weissen, eventuell etwas grünstichigen Niederschlag, dessen Ausfallen durch vergrösserte Kaliumoxalatkonzentration begünstigt wurde. Waren beide Oxydationsstufen anwesend, so erhielt man einen rosa feinpulverigen Niederschlag, welcher wahrscheinlich ein Gemisch der

vorerwähnten ist. Durch Vergrösserung der Schwefelsäurekonzentration waren die Niederschläge nicht in Lösung zu bringen. Da der lösende Einfluss der Kaliumoxalatkonzentration auf die beiden Oxydationsstufen des Urans in entgegengesetztem Sinne wirkt, so konnten klare Lösungen nicht erhalten werden. Nach einiger Zeit schieden sich immer Kriställchen aus.

Die Dunkelpotentiale stellten sich nur schlecht ein. Die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte erheben deswegen auch keinen Anspruch auf Genauigkeit; sie sollen bloss zur Orientierung dienen. Sie scheinen sehr geringe Komplexität des Uranylions anzudeuten.

Dunkelpotentiale von Urano-Uranylkaliumoxalatelektroden bei 25°.

Nr.	35	34	33	32	31
Prozentgehalt an Urano- und Uranylsalz	$\frac{100\,U^{VI}}{0\,U^{IV}}$	$\frac{80\,U^{VI}}{20\,U^{IV}}$	$\frac{40\,U^{VI}}{60\,U^{IV}}$	$\frac{20\,U^{VI}}{80\,U^{IV}}$	$\frac{0\,U^{VI}}{100\,U^{IV}}$
π_H	+ 454	+ 402	+ 390	+ 321	+ 305

Der photochemische Vorgang beim Uranylkaliumoxalat im Licht ist nicht völlig genau bekannt[1]), da es sich aber um einen Reduktionsvorgang handelt, so ist eine Negativierung des Potentials nach der Belichtung zu erwarten.

Auch der reine Becquereleffekt wirkt negativierend, wie aus den Versuchen hervorgeht.

Die Einzelheiten des Verhaltens im Licht gehen aus den Fig. 16 und 17 hervor. Die Bezeichnungen gelten wie früher. Man erkennt die allgemeine Ähnlichkeit mit den Zellen der Formiate. Insbesondere erweist sich auch das reine Uranooxalat als lichtempfindlich, und beim reinen Uranyloxalat war bei den ersten Belichtungen jene anfängliche Positivierung deutlich ausgeprägt (vgl. Fig. 17, Kurve 35_1 und 35_2), die sowohl das Uranylformiat (vgl. Fig. 11, Nernstlicht), als auch das reine Uranylsulfat (Fig. 10) zeigen. Schon Titlestad hat auf diese sehr bemerkenswerte Erscheinung hingewiesen: Sie ist eine wesentliche Stütze für Baurs Auffassung, wonach sowohl die niedere wie die höhere Oxydationsstufe Lichtenergie chemisch aufspeichert. Danach müsste das reine Uranylsalz (und ebenso auch das reine Ferrisalz) Positivierung ergeben. Erst wenn danach Reduktion (durch die photochemische Wirkung des Formiats oder Oxalats oder — beim Uranylsulfat — durch Spuren von Staub, Gasbeladung der Elektrode, oder selbst durch den Stromschluss bei wiederholter Messung) etwas von

[1]) Vgl. L. Bruner u. J. Kozak, Z. f. Elektroch. 17, 354—360 (1911).

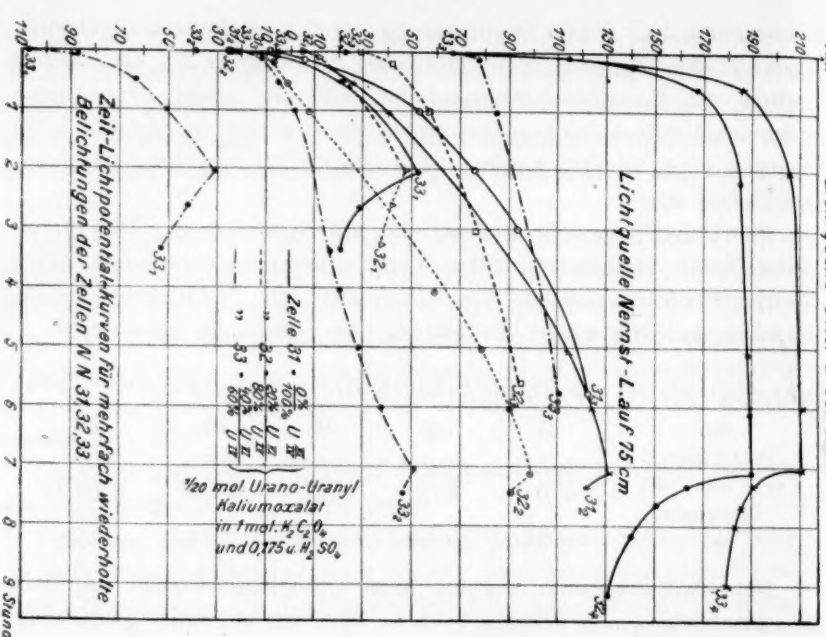

M.V.
Lichtquelle Uviol-L. auf 25 cm
Lichtquelle Nernst-L. auf 75 cm
Zeit-Lichtpotential-Kurven für mehrfach wiederholte Belichtungen der Zellen N N 31, 32, 33
Zelle 31 · 2% U II / 100% U II
Zelle 32 · 20% U II / 80% U II
Zelle 33 · 60% U II / 40% U II
1/20 mol. Urano-Uranyl Kaliumoxalat in 1 mol. $K_2C_2O_4$ und 0,175 u. H_2SO_4
Stunden

Fig. 16.

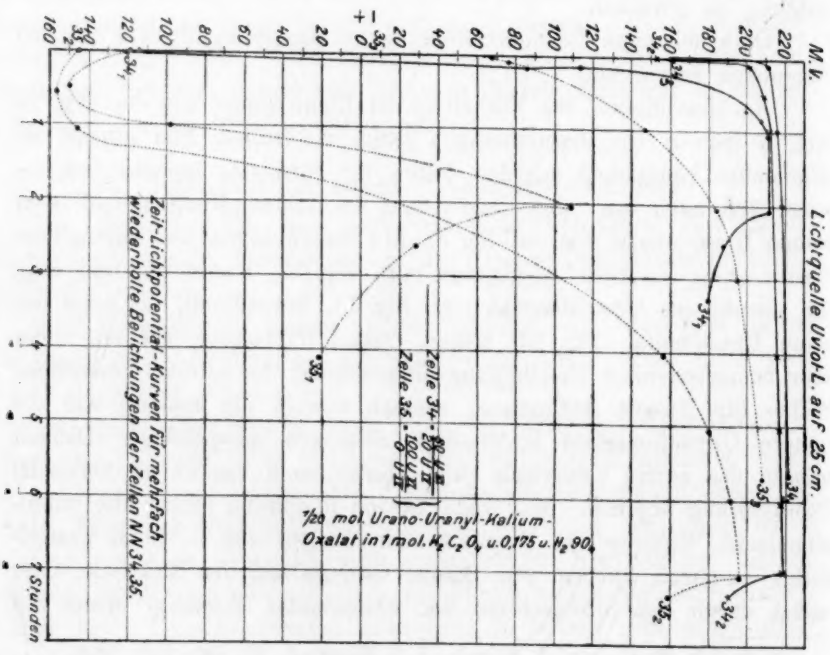

M.V.
Lichtquelle Uviol L. auf 25 cm.
Zeit-Lichtpotential-Kurven für mehrfach wiederholte Belichtungen der Zellen N N 34, 35.
Zelle 34 · 20 U II / 80 U II
Zelle 35 · 100 U II / 0 U II
1/20 mol. Urano-Uranyl-Kalium-Oxalat in 1 mol. $K_2C_2O_4$ u. 0,175 u. H_2SO_4
Stunden

Fig. 17.

der niedern Oxydationsstufe entstanden ist, kann deren negativierender Einfluss überwiegend zur Geltung kommen. Die beobachteten Umkehrpunkte scheinen diesen Vorgang schlagend zu offenbaren.

III. Über die Theorie des Becquereleffekts.

Im Anschluss an die letzte Bemerkung und rückblickend auf die vier im vorhergehenden beschriebenen Systeme seien die Ergebnisse im Lichte der drei bisher geäusserten Anschauungen über den Becquereleffekt betrachtet.

Die erste rührt wohl von Luggin her. Sie ist eine rein chemische und reicht meines Erachtens zur Erklärung der gefundenen Ergebnisse nicht aus. Sie behauptet, dass die elektrometrisch gemessenen Änderungen nichts anderes anzeigen, als den erfolgten chemischen Umsatz.

Die zweite nimmt eine Elektronen auslösende Wirkung unter dem Einfluss des Lichts an, ähnlich wie beim Hallwachseffekt. Sie wird von Scholl, Goldmann und auch von Samsonow vertreten.

Die dritte Anschauung stammt ursprünglich von Meyer-Wildermann. Nach ihr nimmt der lichtempfindliche Stoff durch Lichtsaugung einen Lichtinhalt auf und wird dadurch auf ein höheres thermodynamisches und damit auch elektrochemisches Potential gebracht.

Nach der elektronischen Auffassung haben wir uns das Lichtpotential durch zwei voneinander unabhängige elektrische Doppelschichten entstanden zu denken. Die Oscillation des Lichts soll durch Resonnanz im lichtabsorbierenden Molekül die Schwingungen der Elektronen von gleicher Periode verstärken, so dass der Molekularverband gesprengt wird, und die positiv geladenen Molekülreste zurück bleiben. Um nun eine solche elektrolytische Dissociation elektromotorisch wirksam zu machen, ist weiter anzunehmen erforderlich, dass eine der Ionengattungen an der Oberfläche der Elektrode adsorbiert wird. Dann entsteht neben der Nernst-Helmholtzschen eine zweite Doppelschicht, deren Stärke nach einiger Zeit ein von der Lichtstärke und dem spezifischen Einfluss des lichtempfindlichen Elektrolyten abhängiges Maximum erreicht.

Es sollte nach dieser Anschauung für jeden gegebenen Fall zu dem Dunkelpotential vor Beginn der Belichtung ein von der Lichtstärke und dem spezifischen Einfluss des lichtabsorbierenden Elektrolyten abhängiges Glied hinzukommen, um das maximale Lichtpotential zu erhalten. Das maximale Lichtpotential müsste somit vom Anfangsdunkelpotential abhängig sein. Demgegenüber zeigten die Versuche,

dass sich bei mehrmaligem Belichten von Uransalzen stets das gleiche maximale Lichtpotential einstellte, so verschieden auch die Anfangsdunkelpotentiale waren. Dieselbe Erscheinung zeigte sich bei allen Zellen, bei welchen keine Zersetzung vorhanden war.

Anders liegt die Sache für Baurs energetische Auffassung. Ihr zufolge muss für eine reaktionslose Zelle ein bestimmtes maximales Lichtpotential, unabhängig vom Anfangsdunkelpotential, durchaus erwartet werden, da es sich hier nach vollständiger Lichtsättigung um einen wohldefinierten Zustand handelt, dem eben das maximale Lichtpotential entspricht. Auch das verschieden schnelle Abklingen ist dann nicht weiter erstaunlich und von den spezifischen Eigenschaften des lichtempfindlichen Stoffs abhängig.

Schriebe man nur der höhern Oxydationsstufe, also dem Ferri- und Uranylsalz, Lichtempfindlichkeit zu, so wäre ein positiver Lichteffekt zu erwarten. Baur nimmt deswegen an, dass beide Oxydationsstufen lichtempfindlich sind, und zwar die niedere Oxydationsstufe in stärkerm Masse. Der gemessene Lichteffekt ist dann als Summation der beiden Effekte aufzufassen. Gerade diese Schlussfolgerung ist durch das Verhalten der reinen Uranylsalze bestätigt worden, indem fast immer eine anfängliche Positivierung und dann eine Umkehr nach der negativen Seite zu merken war.

Wegen des schnellern Abklingens der niedern Oxydationsstufe ist, worauf Baur auch schon hinwies, beim Abklingen eine zeitweilige Positivierung zu erwarten, weil die höhere Oxydationsstufe ihren Lichtinhalt nur langsam verliert, während die niedere Oxydationsstufe schon lange abgeklungen ist. Von dieser Erscheinung, die Titlestad fand, haben sich auch in meinen Fällen Anzeichen feststellen lassen.

Somit ist ersichtlich, dass die energetische Auffassung viele Erscheinungen recht glücklich erklärt, während die elektronische zu versagen scheint. Freilich sind die vorliegenden Versuche noch nicht hinreichend, um eine endgültige Entscheidung über die Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit der erwähnten Anschauungen zu ermöglichen.

IV. Über die Zersetzung von Uranylformiat und Kaliumferrioxalat.

Die Zersetzung beider Salze, ersteres in saurer, letzteres in neutraler Lösung, im Lichte der Uviollampe ist von mir teils massanalytisch, teils gasometrisch untersucht worden, mit der Absicht, den zeitlichen Verlauf beider Zersetzungen, deren Stöchiometrie vollständig bekannt ist, nach den reaktionskinetischen Formeln zu berechnen, die für die-

selben aufgestellt werden können, aber noch nie vollständig geprüft worden sind. Wegen Schwierigkeiten in der Bestimmung der massgeblichen Extinktionskoeffizienten habe ich mein Ziel nicht erreicht. Überdies sind die kinetischen Messungen selbst in beiden Fällen sehr schwer auf den nötigen Grad der Präzision zu bringen, so dass ich mich begnüge, auf die in meiner Dissertation wiedergegebenen Zersetzungskurven zu verweisen. Dieselben zeigen deutlich den Charakter einer Reaktion zwischen der nullten und ersten Ordnung, wie es zu erwarten ist, und wie sie auch von Lemoine[1]) in seiner ausgedehnten Arbeit über die Zersetzung von Ferrichlorid und Oxalsäure erhalten worden sind.

Hier sei nur noch hinzugefügt, dass die Zersetzung des Uranylformiats in saurer Lösung genau nach der Formel:

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 3H^{\cdot} + HCOO' = U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + CO_2 + 2H_2O$$

verläuft. Das Gas besteht aus reiner Kohlensäure, und ich bekam in drei vollständig durchgeführten Zersetzungen im Uviollicht Mengen von CO_2 im Betrage von 98·2 — 100·3 — 97·9 %, bezogen auf die angewandte Menge Uranyl. Zugleich wurde in der Lösung nach Ende der Lichteinwirkung der Uranogehalt massanalytisch bestimmt und in allen drei Fällen auf $^1/_2$ % genau die der angewandten Menge Uranyl entsprechende gefunden.

Dass H. Fay[2]) jegliche Einwirkung des Lichts auf Uranylformiat entgangen ist, muss, wie schon früher erwähnt, mit dem hohen Schwellenwerte der wirkenden Lichtstärke zusammenhängen.

Zusammenfassung.

1. Bei den Eisenkaliumoxalatelektroden wird während der Belichtung in allen Fällen eine Negativierung gefunden.

2. Auch reines Ferrokaliumoxalat zeigt eine Potentialänderung.

3. Die Potentialänderung ist als eine Superposition eines Becquereleffekts und eines Reduktionseffekts aufzufassen.

4. Die Ferro-Ferrikaliumelektroden klingen bei gleicher Lichtstärke um so schneller an, je ferrireicher sie sind, auch der Maximaleffekt steigt mit steigendem Ferrigehalt.

5. Die Anfangsgeschwindigkeit des Anklingens ist proportional der Lichtstärke. Das Abklingen geht um so schneller vor sich, je ferroreicher die Zellen sind.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] **6**, 433—540 (1895).

[2]) Amer. Chem. Journ. **18**, 269 (1896).

6. Es wird die Existenz eines von der Lichtstärke und der Zusammensetzung abhängigen Schwellenwertes gefunden.

7. Die beim Eisenoxalat bemerkten Gesetzmässigkeiten lassen sich in groben Zügen, wenn auch zum Teil mit geringerer Genauigkeit, beim Uranformiat und Uranoxalat verfolgen. Nämlich: Alle untersuchten Systeme zeigen beim Belichten eine Negativierung. Der Effekt schwankt zwischen 6 und 300 Millivolt. Auch die analytisch reinen Uranosalzlösungen zeigen einen negativen Lichteffekt. Die Geschwindigkeit des Anklingens wird mit zunehmendem Uranogehalt kleiner. Die Geschwindigkeit des Abklingens verhält sich umgekehrt.

8. Die analytisch reinen Uranylsalzlösungen zeigen bei den ersten Belichtungen fast stets eine anfängliche Positivierung.

9. Es werden Gründe für die energetische Anschauung und Gründe gegen die elektronische Anschauung über das Wesen des Becquereleffekts angeführt.

10. Die Zersetzung des Uranylformiats im Licht gehorcht der Gleichung:

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 3H^{\cdot} + HCOO' = U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + CO_2 + 2H_2O.$$

Anmerkung.

Der Einspruch, den A. Samsonow in seiner vor kurzem erschienenen Dissertation[1]) gegen die energetische Behandlung des Becquereleffekts erhebt, macht weitere Untersuchungen an Uransalzen usw. nötig. Vor der Hand wird man keine sichere Entscheidung treffen können. Besonders merkwürdig unter Schillers Ergebnissen ist, dass der Becquereleffekt lange Zeit zum Abklingen braucht, während die photochemische Zersetzung ohne merkliche Nachwirkung zugleich mit der Belichtung aufhört. Sie verhält sich wie die Fluoreszenz, während die Potentialänderung der Phosphoreszenz ähnliche Eigenschaften besitzt.

Mit Bezug auf die Zersetzung der Ameisensäure und Oxalsäure bei Gegenwart von Uransalzen möchte ich hier noch anführen, dass die Angaben von R. F. Bacon[2]), wonach aus Kohlenoxyd und Wasser bei Gegenwart von Uransalzen und Licht Ameisensäure entstehe, und

---

[1]) Über den Becquereleffekt in Uranylsulfat-, Chininsulfat- und Chlorophyllösungen. Leipzig, Barth, 1911.

[2]) The Philippine Journ. of Science 2, 129—137 (1907); Ref. Chem. Zentr. 1907, II 1054.

diejenige von F. L. Usher und J. K. Priestley[1]), wonach aus Kohlensäure bei Gegenwart von Uranylsulfat und Licht Ameisensäure sich bilde, wohl beide irrtümlich sind. Dass die Ameisensäure, die bei der Zersetzung des Uranyloxalats im Lichte auftritt, nicht sekundär aus Kohlenoxyd entsteht, sondern gerade umgekehrt, davon hat sich schon H. Fay[2]) durch einen besondern Versuch überzeugt. Wir haben geprüft, ob eine Umkehrbarkeit der Reaktion

$$UO_2'' + 3H' + HCOO' \text{ (event. } CO) = U^{IV} + CO_2 + 2H_2O$$

bemerkbar wäre, indem wir Kohlensäure auf Uranosulfat für sich und in Gegenwart von Komplexbildnern, wie Formiat und Oxalat, sowohl im Dunkeln als im Lichte bei gewöhnlichem Drucke einwirken liessen. Es entstand aber weder Kohlenoxyd, noch Ameisensäure. Nach Schillers Potentialmessungen wäre eine merkliche Wirkung dieser Art auch ausgeschlossen mit Rücksicht auf die Reduktionspotentiale der Kohlensäure.

Was den Versuch von F. L. Usher und F. H. Priestley betrifft, so haben wir diesen so wiederholt, dass durch 2 %ige neutrale und auch durch saure Lösung von Uranylsulfat zwei Wochen lang im Sonnenlicht Kohlensäure durchgeleitet wurde. Wir haben jedoch nichts von den Erscheinungen gesehen, die von den genannten Autoren beschrieben werden, nämlich: Verfärbung, grauvioletter Niederschlag, Reaktion auf Ameisensäure u. dgl. — Veränderungen, die bei reinem Uranylsulfat und reiner Kohlensäure ja auch sehr unerwartet wären.

E. Baur.

[1]) Proceed. Lond. Roy. Soc. **78**, 318 (1906).
[2]) Amer. Chem. Journ. **18**, 269 (1896).

Fluidität und die Hydrattheorie.

I. Die Viskosität von Wasser.

(Vierzehnte Veröffentlichung über diesen Gegenstand.)

Von

Eugene C. Bingham und George F. White[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 12. 11.)

Einleitung.

Bei dem Versuch, stetig vom Einfachen zum Kompliziertern fortzuschreiten, haben wir bisher die Betrachtang von elektrolytischen und insbesondere von wässerigen Lösungen vermieden. Die Beziehungen haben sich als viel einfacher erwiesen, als vorher angenommen worden war. Dabei gilt als fundamentale Beziehung, dass die Fluidität eines Gemisches von aufeinander nicht wirkenden Flüssigkeiten eine lineare Funktion der Zusammensetzung ist. Die Frage, wann Flüssigkeiten als gegeneinander unwirksam betrachtet werden können, ist eine sehr anziehende, aber die Unvollständigkeit unserer Daten scheint derzeit einer überzeugenden Antwort entgegenzustehen. Am vielversprechendsten indessen sind die Beispiele, die vollständig ausgearbeitet worden sind, denn sie zeigen, dass die Zusammenziehung beim Vermischen und Entwicklung von Wärme eine Abnahme der Fluidität bewirken, und umgekehrt. Wir hoffen, in der Zukunft einige Daten über die Fluidität von nichtwässerigen Gemischen von Nichtelektrolyten sammeln zu können, aber gleichzeitig scheint es wünschenswert, zu dem kompliziertern Fall wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten überzugehen, vorläufig den noch kompliziertern elektrolytischer Lösungen vermeidend.

Die Betrachtung der Fluidität wässeriger Lösungen wird nicht nur durch den Umstand kompliziert, dass Wasser stark associiert ist, sondern auch durch die von dem einen von uns[2]) vor einigen Jahren hervorgehobene Tatsache, dass das Wasser seine aussergewöhnlichen Fähigkeiten als Lösungsmittel seiner Fähigkeit, sich auf irgend eine Weise

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Amer. Chem. Journ. **37**, 549 (1907).

mit dem Gelösten zu verbinden, verdankt. Wäre es notwendig, so könnten hier verschiedene Beweisführungen wiederholt werden, um zu zeigen, dass Wasser auf diese Weise eine aussergewöhnliche, obgleich wahrscheinlich nicht einzigartige Rolle spielt. Das Wasser ist eher das letzte Glied in einer Reihe als das einzige Glied einer Reihe. Sei dem wie ihm wolle, so scheint es wünschenswert, festzustellen, ob wässerige Lösungen für oder gegen die Beziehungen sprechen werden, die anderwärts aufgetreten sind.

Historisches.

Die verwickelten Bedingungen, die in wässerigen Lösungen herrschen, haben die Aufmerksamkeit der frühsten Forscher über Viskosität auf sich gezogen. So beobachtete Poiseuille[1]) die seither „negative Viskosität" genannte Erscheinung an gewissen Salzlösungen. Er beobachtete, dass in den Gemischen von Alkohol und Wasser ein Maximum der Viskosität auftritt, dass dieses Maximum sich in dem Gemisch einstellt, welches beim Vermischen die maximale Kontraktion aufweist, und dass dieses Gemisch der Formel $C_2H_6O.3H_2O$ entspricht.

Graham[2]) bestätigte die Poiseuilleschen Beobachtungen über Alkohol und Wasser und dehnte sie auf Lösungen von Salpetersäure, Schwefelsäure, Essig-, Butter-, Valerian- und Ameisensäure, Methyl- und Amylalkohol, Äthylester der organischen Säuren, Aceton und Glycerin aus. Es fanden sich ähnliche Hydrate, obgleich nicht so gut ausgesprochen wie im Falle von Äthylalkohol und Wasser. Bei Ameisensäure wurde indessen gefunden, dass sie der Essigsäure sehr unähnlich ist, indem sie keine Neigung zu einem Maximum zeigt.

Wijkander[3]) fand, dass die Essigsäurelösung, die bei 20° das Viskositätsmaximum aufwies, genau dem Hydrat $C_2H_4O_2.H_2O$ entsprach, dass sich aber bei andern Temperaturen das Maximum verschob, so dass es nicht mehr diesem Hydrat zukam.

Die Arbeit von Sprung[4]) über Salzlösungen bestätigte diese wichtige Beobachtung. Pagliani und Battelli[5]) und Pagliani und Oddone[6]) massen die innere Reibung von mehrern in Wasser gelösten Stoffen, grösstenteils von Alkoholen und Säuren, bei zwei Temperaturen. Aus-

[1]) Mem. Acad. Roy. Science Inst. France **9**, 433 (1846).
[2]) Phil. Trans. Lond. **151**, 373 (1861).
[3]) Lunds, Physiogr. Jubelsk. 1878; vgl. Wied. Beibl. **3**, 8 (1879).
[4]) Pogg. Ann. **159**, 1 (1876).
[5]) Atti d. R. Acc. di Torino **20**, 609. 845 (1885).
[6]) Daselbst **22**, 314 (1887).

gehend von den Beobachtungen dieser Forscher hat uns Traube[1]) die ausgedehntesten Daten über wässerige Lösungen von Nichtelektrolyten, die wir besitzen, gegeben. Er mass zwischen 20 und 60° die Viskosität von Lösungen von Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, von Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Isobutter- und Isovaleriansäure. Seine Versuche zeigten, dass das Maximum der Kontraktion und der innern Reibung sehr nahe zusammenfallen. Bei höhern Temperaturen ist die Viskositätskurve flacher, und das Maximum ist so verschoben, dass, je höher die Temperatur, desto grösser die Konzentration des Gelösten. Traube glaubte, dass sich die Hydrate bei den höhern Temperaturen zersetzten, und dadurch sich die innere Reibung änderte. Indessen haben Kopp und Mendelejeff gezeigt, dass sich die Kontraktion bei Äthylalkohol und Wasser nicht mit der Temperatur verschiebt. Traube stand so sehr unter dem Eindruck der Hartnäckigkeit des Problems, dass er sogar die Frage aufwarf, ob unsere Reibungskoeffizienten die wirklichen Viskositätskoeffizienten seien, und er legte nahe, dass die Adhäsion der Flüssigkeit an den Wandungen der Kapillare den Ausfluss der Flüssigkeit ernstlich beeinflussen könne.

Mit der Geburt der Theorie der elektrolytischen Dissociation erhielt das Studium aller Eigenschaften von Salzlösungen einen lebhaften Impuls, und die Viskosität nahm auch daran teil. Arrhenius[2]) untersuchte sowohl Elektrolyte wie Nichtelektrolyte. Er stellte fest, dass alle Nichtelektrolyte, in geringen Mengen zugesetzt, die innere Reibung von Wasser erhöhen, selbst wenn sie selbst sehr viel niedrigere Viskositäten besitzen als das Wasser. Diese Wirkung nimmt mit steigender Temperatur ab, und sie tritt bei andern Lösungsmitteln als Wasser überhaupt nicht auf. Zugleich mit der Ausdehnung des Studiums der Salzlösungen trat das Studium der einfachern Lösungen der Nichtelektrolyte zurück, und die Theorie der Hydrate wurde in den Hintergrund gedrängt.

Varenne und Godeffroy[3]) nahmen wegen Unregelmässigkeiten in der Viskositätskurve von Gemischen von Äthylalkohol und Wasser die Gegenwart von nicht weniger als fünf verschiedenen Hydraten an, und eine ähnliche Anzahl in Lösungen von Methylalkohol und Aceton. Aber diese neuere Arbeit dient nur dazu, zu betonen, dass weitere bestimmte Schlussfolgerungen von der obigen Angriffsrichtung kaum zu erhoffen sind.

Neuerdings ist das Interesse an der Hydrattheorie frisch aufgelebt,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 871 (1886).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 285 (1887).
[3]) Compt. rend. **138**, 990 (1904).

indessen nicht vom Standpunkt der innern Reibung. Es sind Mittel zur Berechnung der Hydratation vorgeschlagen worden, aber andere Arbeitsrichtungen, die uns Mittel zur quantitativen Prüfung der erreichten Schlüsse an die Hand geben würden, sind jetzt eine gebieterische Notwendigkeit.

Da Wasser selbst stark associiert ist wie auch die meisten Flüssigkeiten, die sich mit ihm mischen, wird sich der Mechanismus der Hydratation als beträchtlich verwickelter erweisen als gewöhnlich angenommen worden ist. Wir müssen uns die sich erhebenden Fragen stellen, ob wir dieselben beantworten können oder nicht, damit nicht deren Antwort unabsichtlich aber ganz fälschlicherweise angenommen werde. 1. Bleibt die ursprüngliche Association des unverbundenen Lösungsmittels oder Gelösten im Gemisch unverändert? Oder beeinflusst die Gegenwart des Hydrats die Association des übrigen reinen Lösungsmittels (oder Gelösten)? 2. Angenommen, dass Wasser bei 55° eine Association von 2·31 besitzt, welche Bedeutung hat diese Zahl? Sind $(H_2O)_4$- und H_2O-Moleküle die einzig anwesenden? 3. Wird nur ein einziges Hydrat gebildet oder einige ausgewählte wenige oder eine unbestimmte Anzahl? Jede Ansicht scheint ihre Anhänger zu haben. 4. Verbinden sich die einfachen Moleküle oder die associierten? Die gebildete Verbindung wird, so sollte es scheinen, sehr weitgehend von der Antwort abhängen, die wir hierauf geben. 5. Falls nur ein Hydrat gebildet wird, werden dann alle Moleküle als Hydrat verbunden sein, wenn die Verhältnisse des Gemisches diejenigen des Hydrats sind, oder besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen hydratisierten, associierten und einfachen Molekülen? Thorpe und Rodger haben angenommen, dass durch die Verdünnung die Hydratation verschwindet, aber wir wissen nicht, welcher Beweis für diese Annahme spricht. 6. Können, wenn die normale Viskositätskurve hyperbolisch ist, gewisse Schlüsse aus der Lage der Maxima gezogen werden? Würde es nicht besser sein, die wirkliche Kurve mit der theoretischen zu vergleichen unter Beobachtung der maximalen Abweichung zwischen ihnen? Noch grundsätzlicher: können wir annehmen, dass der Gebrauch, die Viskositäten von Lösungen bei gegebener Temperatur zu vergleichen, überhaupt gerechtfertigt ist?

Die unbekannten Grössen sind so zahlreich, dass die Lösung des Hydratationsproblems durch die traditionelle Methode der Messung einer einzigen Eigenschaft für verschiedene nichtverwandte Lösungspaare hoffnungslos erscheint. Wahrscheinlich ist, dass ein viel intensiveres Studium der Stoffe und Eigenschaften auf systematische Weise wird

unternommen werden müssen, wenn die Hoffnung bestehen soll, sich allmählich durch die Elimination von Unbekannten zu einer Lösung durchzuarbeiten. Und da das Studium der Fluidität der reinen Flüssigkeiten schon gezeigt hat, dass ihre Association aus den Fluiditätsdaten berechnet werden kann, so erscheint es möglich, dass von dem Gesichtspunkt der Fluidität aus neues Licht auf die Frage der Hydratation geworfen werden kann.

Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol haben den Vorzug, dass ihre andern Eigenschaften wohlbekannt sind, und dass ihre Fluiditäten wiederholt gemessen worden sind, aber diese Daten besitzen nicht die wünschenswerte Vollständigkeit, sowohl hinsichtlich der Temperatur als hinsichtlich der Konzentration. Überdies ist in keinem Falle diejenige Verfeinerung der Messung erreicht worden, von der Thorpe und Rodger[1]) gezeigt haben, dass sie leicht erzielbar ist, und niemand hat offenbar versucht, den Einfluss des Zusatzes einer dritten Substanz auf die Hydratation der beiden andern zu bestimmen.

Es wird daher beabsichtigt, die Fluidität von Äthylalkohol und Wasser, von Methylalkohol und Wasser bei verschiedenen molaren Konzentrationen innerhalb eines weiten Temperaturbereichs zu messen. Die Fluiditätskurven von Gemischen von Äthyl- und Methylalkohol werden bestimmt werden. Dann werden die Fluiditäten von methylalkoholhaltigen Äthylalkohollösungen untersucht werden.

Experimentelles.

Der von Thorpe und Rodger[1]) für die Viskositätsmessung ersonnene Apparat besitzt Vorteile, die ihn gegenüber jeder andern Form überlegen machten, insofern, als 1. die Messungen eines hohen Grads von Genauigkeit fähig sind, 2. aufeinanderfolgende Bestimmungen rasch ausgeführt werden können, und 3. die erforderliche Flüssigkeitsmenge klein ist.

Gegen den Apparat kann eingewendet werden, dass er 1. schwer so zu konstruieren ist, dass die Kapillare gerade und von gleichmässiger innerer Weite ist. 2. Es besteht die Gefahr, dass der Fluss nicht, wie angenommen, geradlinig ist. 3. Der Apparat ist schwer zu reinigen. 4. Es ist unmöglich, die Konstanten des Apparats zu bestimmen, bevor er zusammengeschmolzen ist, und es ist sehr schwer, sie nachher genau zu erhalten. 5. Die von Thorpe und Rodger benutzte Kapillarröhre war so kurz, dass die Korrektion für die Reibung der Flüssigkeit ausser-

[1]) Phil. Trans. Lond. **A. 185, 397 (1894).**

halb der Röhre, die bestenfalls unsicher ist, unerwünscht gross ist. 6. Der Durchmesser der Kapillare war kleiner als notwendig erscheint, wodurch der Fehler infolge einer möglicherweise vorhandenen Luftschicht zwischen dem Glas und dem zur Kalibrierung verwendeten Quecksilber und die Gefahr einer Verstopfung durch Staub erhöht wird.

Bei Verwendung einer Kapillare von grösserm Durchmesser wird es auch notwendig, sie länger zu machen; daher werden die beiden letzten Einwände zugleich beseitigt. Die in den vier ersten Einwänden gerügten Mängel können alle vermieden werden, dadurch, dass man die Kapillare mit dem Rest des Apparats mittels Glasschliffen verbindet.

Dass diese Einwände gewichtig sind, wird durch den Umstand angezeigt, dass in den 18 Jahren seit dem Erscheinen der Beschreibung ihres Apparats niemand versucht hat, ihn nachzumachen. Hosking[1]) hat allerdings einen Apparat nach demselben allgemeinen Prinzip konstruiert, ausgenommen, dass die Kapillare mit dem Rest des Apparats mittels Gummistopfen verbunden war. Diese Form des Apparats ist den Einwänden ausgesetzt, dass 1. der Gummistopfen durch den beträchtlichen Druck, der erforderlich ist, um die Flüssigkeit durch die Kapillare zu drücken, langsam verschoben werden kann, so dass das innerhalb einer gegebenen Zeit durchfliessende Flüssigkeitsvolumen unsicher ist. Wenn natürlich der Gummistopfen seine endgültige Lage einnehmen würde, sobald der Druck ausgeübt wird, so würde kein Fehler verursacht werden, da eine beträchtliche Flüssigkeitsmenge durch die Kapillare zu fliessen hat, bevor die Messung beginnt. 2. Es liegt die Möglichkeit vor, dass die Bohrungen in den Gummistopfen nicht vollkommen zentrisch, sind, und dass infolgedessen die Konstanten des Apparats im Verlauf der Untersuchung sich ändern werden. 3. Gummi kann sowohl lösliche als unlösliche (staubförmige) Verunreinigungen in die Flüssigkeit einführen. Besonders gilt das für andere Lösungsmittel als Wasser.

Bei Anwendung von Verbindungen durch Glasschliffe wird diesem dritten Einwand begegnet. Der zweite Übelstand wird dadurch vermieden, dass alle Teile des Apparats gezeichnet sind, so dass er immer in der gleichen Weise zusammengesetzt werden kann. In der Tat kann der Apparat, wenn die Schliffe gut sind, nur auf eine einzige Weise zusammengefügt werden. Der erste Einwand gilt für diese Form des Apparats insofern, als es absolut wesentlich ist, dass die Verbindungen durchaus dicht seien. Ob sie dies sind, lässt sich leicht feststellen, da

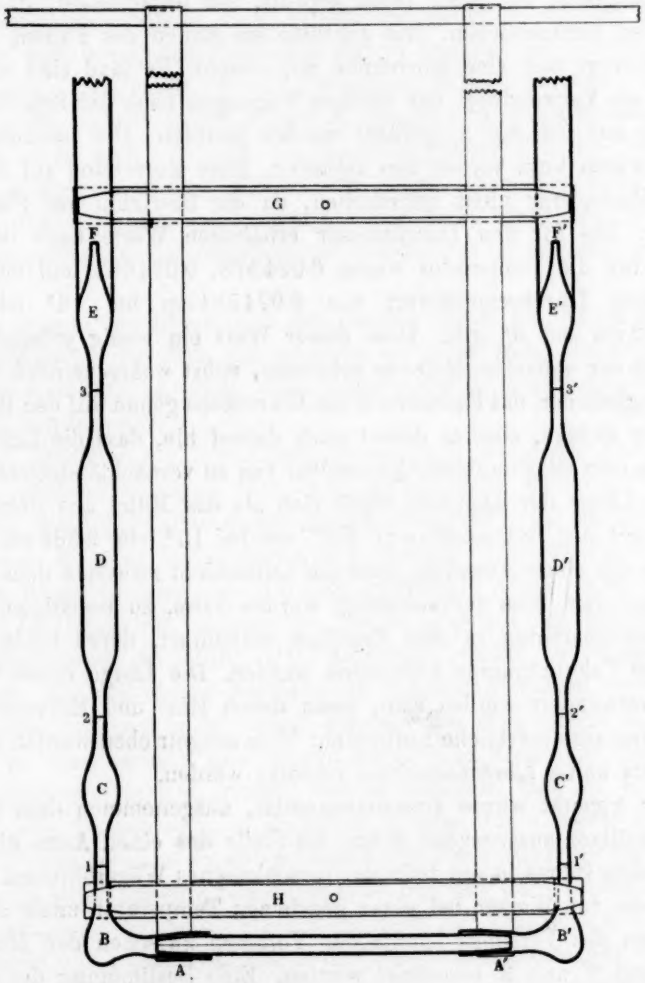
[1]) Phil. Mag. [5] **49**, 274 (1900); vgl. auch [6] **7**, 469 (1904).

das Flüssigkeitsvolumen im Apparat innerhalb enger Grenzen konstant bleiben muss. Jede Undichtigkeit würde daher bemerkt werden.

Eine Kapillare von gleichmässiger innerer Öffnung von ungefähr 0·025 cm Durchmesser und 10 cm Länge wurde mit Paraffin verschlossen, im Bohrfutter der Drehbank zentriert und konisch zugespitzt, indem sie gegen eine mit Schmirgel bedeckte Glasplatte drehen gelassen wurde. Durch ein Stück Glasplatte wurde ein Loch senkrecht hindurchgebohrt. Die Kapillare füllte dieses Loch nahezu aus, wenn sie über die entgegengesetzte Seite der Platte ein wenig hervorstand. In dieser Lage wurde sie mit Wachs befestigt, wobei darauf geachtet wurde, dass sie zur Platte senkrecht stand. Die Kombination wurde dann auf einer Bleiplatte mit Schmirgel sorgfältig abgeschliffen und auf einer Pechoberfläche mit Rötel poliert, bis sie frei von Rissen war. Durch Schleifen des andern Endes auf ähnliche Weise gestaltete sich die Messung der Länge der Kapillare bei Verwendung der Teilmaschine zu einer leichten Aufgabe. Dieses Vorgehen unterstützte auch die Messung des Radius der Röhre mittels der optischen Methode. Die Teile des in der Figur dargestellten Apparats wurden dann durch Ätzung gezeichnet, so dass sie immer auf die gleiche Weise zusammengesetzt werden konnten. Das rechte und das linke Ende der Kapillare wurden in den rechten und linken Ast des Apparats eingeschliffen, zu welchem Zwecke die Enden des letztern nach aussen konisch zulaufend gestaltet waren. Diese Verbindungen wurden mit Rötel poliert. Bei der Herstellung der Schliffe war Sorgfalt darauf zu richten, dass die konische Gestalt derart war, dass die Verbindungen mit einiger Kraft zusammenhielten, ohne dass so starkes Klemmen auftrat, dass es zur Zertrümmerung der Kapillare hätte führen können. Das Schleifen wird am besten ausgeführt, bevor die Enden der Kapillare fertiggestellt sind. Als eine weitere Schutzmassregel gegen Leckwerden wurden Gummischlauchstückchen über die Verbindungen gezogen und festgemacht, auf welche Weise die Teile fest aneinander gepresst wurden.

Die optische Methode der Messung des Radius der Kapillare wurde benutzt, um festzustellen, ob die Öffnung kreisförmig oder konisch war. Der mittlere Durchmesser wurde durch das Gewicht eines Quecksilberfadens bestimmt. Über 60 Ablesungen des Durchmessers ergaben für das rechte Ende 0·024554 cm senkrecht und 0·024441 cm wagerecht, und für das linke Ende 0·024448 cm senkrecht und 0·024760 cm wagerecht. Eine von Herrn Prof. Rowland angefertigte Glasskala wurde uns zum Gebrauch als Standard geliehen. Die Elliptizität liegt fast innerhalb der experimentellen Fehler, denn es ist ganz unwahrschein-

lich, dass sie sich in einer Entfernung von 10 cm um 90° drehen würde. Es liegen Anzeichen dafür vor, dass die Röhre sehr schwach konisch ist. Kein Forscher scheint diese Unregelmässigkeit in seinen Röhren berücksichtigt zu haben, aber es ist einleuchtend, dass der



mittlere Durchmesser einer Röhre, welche der Stumpf eines vollkommen kreisförmigen Kegels ist, bei der Berechnung von Viskositäten nicht als der wirksame Durchmesser benutzt werden kann. Da die innere Reibung mit der vierten Potenz des Radius variiert, sollte diese Fehlermöglichkeit in Betracht gezogen werden. Knibbs hat diesen Fall schon

theoretisch betrachtet. Die Formel, die diese Korrektion enthält, wird später angegeben werden.

Der Durchmesser der Röhre wurde jetzt erhalten, indem man sie mit nochmals destilliertem Quecksilber füllte und dieses wog. Der Faden wurde sorgfältig mit einer Linse geprüft, um festzustellen, dass keine Luftblasen zurückblieben. Die gekrümmten Enden des Fadens wurden berücksichtigt und eine Korrektion angebracht. Es fand eine empfindliche Wage Verwendung, mit welcher Wägungen nach der Schwingungsmethode auf 0·01 mg ausgeführt werden konnten. Die benutzten Gewichte waren kurz vorher neu kalibriert. Eine Korrektion auf den luftleeren Raum war nicht erforderlich, da die Gewichte aus Platin bestanden. Die für den Durchmesser erhaltenen Werte nach der Korrektion für die Temperatur waren 0·024578, 0·024582 und 0·024592, was einen Durchschnittswert von 0·024584 cm bei 16° oder von 0·024582 cm bei 0° gibt. Dass dieser Wert ein wenig grösser ist als der nach der optischen Methode erhaltene, rührt wahrscheinlich von der Schwierigkeit her, das Fadenkreuz des Mikroskops genau auf den Rand des Rohrs zu richten, aber es deutet auch darauf hin, dass die Luftschicht zwischen dem Glas und dem Quecksilber von zu vernachlässigender Dicke ist. Die Länge der Kapillare ergab sich als das Mittel aus sieben Versuchen mit der Teilmaschine zu 9·377 cm bei 15° oder 9·369 cm bei 0°.

Um die obige Annahme, dass die Luftschicht zwischen dem Quecksilber und dem Glas vernachlässigt werden kann, zu bestätigen, wurde ein Quecksilberfaden in eine Kapillare eingeführt, deren beide Enden mit einer Vakuumpumpe verbunden wurden. Die Länge dieses Fadens würde vermindert worden sein, wenn durch Hin- und Herverschieben des Fadens eine merkliche Luftschicht hätte ausgetrieben werden können. Es konnte keine Längenabnahme bemerkt werden.

Der Apparat wurde zusammengesetzt, ausgenommen dass eine zu einer Kapillare ausgezogene Röhre die Stelle des einen Astes einnahm. Diese Röhre führte in ein teilweise verschlossenes Wägeröhrchen. Durch Austreiben von Wasser bei einer gegebenen Temperatur unter den Bedingungen des Versuchs konnte das Volumen zwischen den Marken 2 und 3 und 2′ und 3′ berechnet werden. Eine Bestimmung des kleinen Verdampfungsverlustes war gemacht worden.

Die Gewichte wurden auf diejenigen im Vakuum umgerechnet und die Volumina für die Ausdehnung des Wassers und die Ausdehnung des Glases korrigiert. Das Volumen D ist 2·5903 cm bei 0°, und dasjenige von D' ist 2·5776 bei 0°. Diese Werte sind das Mittel aus mehrern übereinstimmenden Beobachtungen.

Ein 50-Liter-Bad mit durchsichtigen Wänden wurde wirksam gerührt, und während jeden Versuchs und bereits etwas vorher wurde die Temperatur auf zwei Hundertstel eines Grads konstant gehalten. Es fand ein in Zehntelgrade geteiltes und kürzlich von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kalibriertes Thermometer Verwendung. Die Thermometerkugel befand sich nahezu im gleichen Niveau wie die Kapillare, und der Quecksilberfaden war in das Bad eingesenkt.

Dadurch, dass etwas von der Flüssigkeit, deren Viskosität gemessen werden sollte, in den Fallen F und F' gehalten, und das Wasserniveau im Bade nicht weit oberhalb des Verbindungsstücks G des Messinggestells eingestellt wurde, wirkten die obern Teile des Apparats als Kühler, und es wurde angenommen, dass keine merkliche Trennung der Flüssigkeiten durch fraktionierte Destillation im Apparat eintreten konnte.

Die Stange am obern Teil des Gestells ruhte auf festen Punkten auf den Wänden des Bads und sicherte auf diese Weise die horizontale Lage der Kapillare, nachdem diese ursprünglich in eine solche Stellung gebracht worden war.

Der Druck wurde durch eine Wassersäule ausgeübt. Das Gefäss, in dem dieselbe enthalten war, war mittels einer Rolle auf und ab bewegbar. Ein Säureballon diente als Druckkammer. Von letzterer führte eine Röhre zu dem Wassermanometer, während eine zweite zu einem kleinern Reservoir ging, wo die Luft getrocknet wurde, und von hier zu dem Dreiweghahne, welcher die Verbindung mit den beiden Ästen des Viskosimeters herstellte. Das Manometer wurde auf Stahlbändern abgelesen, die mit einem Normalmeter verglichen und in einer genau senkrechten Stellung hinter jedem der Äste des Manometers angebracht waren. In einer spätern und bessern Anordnung wurde der längere Ast des Manometers in dem mittlern Teil so gebogen, dass die Enden der beiden Äste übereinander in derselben geraden Linie lagen. Auf diese Weise können beide an derselben Skala abgelesen werden. Die Stahlbänder wurden in ihrer Stellung fest angebracht und der Unterschied zwischen den Nullpunkten der beiden Bänder ermittelt. Zur Vermeidung der Parallaxe wurde ein Glasspiegel hinter den Stahlbändern befestigt. Die Temperatur des Manometers wurde auf einem Thermometer abgelesen, dessen Kugel in eine an dem Manometerhalter angebrachte geschlossene Röhre mit Wasser tauchte. Der so erhaltene Druck wurde für das erhöhte Gewicht der Luft, welche sich unter Druck in dem Apparat zwischen der Oberfläche des Wassers in dem untern Ast des Manometers und dem mittlern Flüssigkeitsniveau im Viskosimeter befindet, und für den

Druckverlust des Wassers im Manometer durch den Auftrieb infolge der Luftverdrängung korrigiert. Da es nicht erreichbar war, dass die beiden Äste gleiche Gestalt hatten, oder sich die Schwerpunkte von D und D' auf derselben Höhe befanden, wurde für die Flüssigkeitssäule im Viskosimeter auf folgende Weise eine Korrektion angebracht. Das Flüssigkeitsvolumen in dem Apparat wurde so bemessen, dass, wenn der Meniskus sich bei der Marke 1′ befindet, die Flüssigkeit bei F gerade in die Falle überfliesst. Dieses Volumen, das gleich dem Volumen von 1 bis F' ist, ist das Arbeitsvolumen. Hat man konstante Temperatur und konstanten Druck, so wird der Druck p_0 auf den linken Ast ausgeübt, und es wird die Zeit t_1 gemessen, die notwendig ist, damit der Flüssigkeitsmeniskus von 3 bis 2 fällt. Dies ist das regelmässige Verfahren bei der Ausführung einer Viskositätsbestimmung, aber bevor der Punkt 1 erreicht wird, wird der Druck vom linken Ast weg und auf den rechten gerichtet und die Zeit t_2 notiert, wenn der Meniskus sich von 2 auf 3 bewegt. Die Druckkorrektion x wirkt in beiden Fällen entgegengesetzt, daher kann Gleichung 2 folgendermassen geschrieben werden:

$$g(p_0+x) = \frac{8\eta V l}{\pi r^4}\cdot\frac{1}{t_1} + \frac{m\varrho V^2}{\pi^2 r^4}\cdot\frac{1}{t_1^2} \quad \text{Linker Ast 3 bis 2}$$

$$g(p_0-x) = \frac{8\eta V l}{\pi r^4}\cdot\frac{1}{t_2} + \frac{m\varrho V^2}{\pi^2 r^4}\cdot\frac{1}{t_2^2} \quad \text{Rechter Ast 2 bis 3}$$

$$x = \frac{4\eta V l}{\pi g r^4}\left(\frac{1}{t_1}-\frac{1}{t_2}\right) + \frac{m\varrho V^2}{2\pi^2 g r^4}\left(\frac{1}{t_1^2}-\frac{1}{t_2^2}\right). \quad (1)$$

Durch Divison von x durch das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der gegebenen Temperatur erhalten wir die Säule in Zentimetern. Für den linken Ast ergab sich die Säule zu + 0·35 cm und für den rechten zu — 0·33 cm. Aus diesen Werten und der Dichte der Versuchsflüssigkeit lässt sich die Korrektion in einem gegebenen Falle leicht ermitteln.

Die Bestimmung der Zeit verursachte zunächst einige Schwierigkeit. Bei der gewöhnlichen „Rennuhr" beginnt die gesamte Bewegung gleichzeitig mit der Zeitangabe. Nach Prüfung einer beträchtlichen Anzahl von Exemplaren gewann der eine der Autoren die Überzeugung, dass entweder das Prinzip oder die Ausführung dieses Mechanismus fehlerhaft ist, denn bei der Messung von Zeitintervallen, von denen bekannt war, dass sie gleich lang waren, traten unerklärliche Fehler auf. Schliesslich fand sich eine Schweizer Uhr, die unter dem Namen „Suburban" bekannt ist und ein eisernes Gehäuse besitzt, und diese erwies sich als zufriedenstellend. In der genannten Uhr geht die Be-

wegung weiter, bis die Uhr völlig abgelaufen ist, einerlei, ob der Mechanismus für die Zeitangabe in Gang gesetzt ist oder nicht. Diese Uhr wurde im Laufe der Untersuchung von Zeit zu Zeit mit einem Standardchronometer verglichen.

Die allgemein angenommene Formel für die Berechnung der innern Reibung kann geschrieben werden:

$$\eta = \frac{\pi g r^4 t p}{8 V (l + \lambda)} - \frac{m \varrho V}{8 \pi t (l + \lambda)}. \qquad (2)$$

Hierin ist $\pi = 3{\cdot}1416$, g die Schwerebeschleunigung, in Richmond zu 980 angenommen, r der Radius, t die Ausflusszeit, p der korrigierte Druck in Grammen, V das Volumen, das von jedem der beiden Äste ausfliesst, l die beobachtete Länge der Kapillare und λ die Zusatzlänge, die wegen der Reibungswirkungen in der Nähe der Röhrenenden zugezählt werden soll. Das zweite Glied ist die Korrektion für die kinetische Energie; ϱ ist die Dichte der Flüssigkeit im Viskosimeter und m eine Konstante von nahezu dem Wert 1. Die Korrektion für die kinetische Energie wurde von Hagenbach[1]), Neumann[2]), Couette[3]) und Finkener[4]) ausgearbeitet. Sie stimmen alle überein bis auf den Wert von m. Wilberforce[5]) hat gezeigt, dass der Hagenbachsche Wert 0·79 infolge eines Versehens in der Überlegung unrichtig ist, und dass der Wert gleich der Einheit sein sollte. Alle andern sind zu dem gleichen Schluss gelangt. In neuerer Zeit aber hat Boussinesq[6]) die Ansicht vertreten, dass, während die Überlegung Couettes richtig ist, eine genauere Annäherung m den Wert 1·12 erteilt. Da die Überlegung von Boussinesq streng ist, scheint keine andere Wahl möglich, als seinen Wert anzunehmen, indessen ist es wünschenswert, diese Korrektion so klein als möglich zu halten, indem man die Ausflusszeit gross macht. Knibbs[7]) hat den Wert von m aus den experimentellen Daten Poiseuilles und Jacobsons abgeleitet. Die einzelnen abgeleiteten Werte differieren ziemlich weit, aber die Daten beider geben denselben Mittelwert von 1·14, welches eine Bestätigung des von Boussinesq hergeleiteten Werts darstellt.

---

[1]) Pogg. Ann. **109**, 384 (1860).

[2]) Vorträge über Hydrodynamik, vgl. Jacobson, Arch. f. Anat. u. Physiol. 80 (1860).

[3]) Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 433 (1890).

[4]) Vgl. Gartenmeister, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 524 (1890).

[5]) Phil. Mag. [5] **31**, 407 (1891).

[6]) Compt. rend. **110**, 1160, 1238 (1890); **113**, 9, 49 (1891).

[7]) Journ. and Proc. Roy. Soc. New South Wales **29**, 77 (1895); vgl. daselbst **30**, 186 (1896).

Was die Korrektion der Länge der Kapillare für die Reibungseffekte an den Enden der Röhre anbetrifft, so gelang es Couette, diese Korrektion zu beseitigen, indem er zwei Kapillaren von dem gleichen Radius, aber von verschiedenen Längen verwendete, durch welche Kapillaren ein gegebenes Flüssigkeitsvolumen gleichzeitig hindurchfloss. Aus dem Vergleich seiner Resultate mit zwei von den Poiseuilleschen Bestimmungen schloss Couette, dass die Korrektion ungefähr das Dreifache des Kapillarendurchmessers ausmacht. Knibbs hat gezeigt, dass, wenn seine Resultate mit den ganzen Poiseuilleschen Bestimmungen verglichen werden, der Wert von λ manchmal positiv und manchmal negativ ausfällt, so dass „kein allgemeiner Wert, es sei denn der Wert Null, festgesetzt werden kann".

Wir haben versucht, den Wert von λ für unsere Röhre experimentell zu bestimmen. Eine Kapillare von 9·38 cm Länge und von 0·01378 cm Radius und daher ähnlich der Röhre, die wir sorgfältig kalibriert hatten, wurde mittels eines dicken Gummischlauchs mit den beiden Ästen des Viskosimeters verbunden. In diesem Apparat wurde die Ausflusszeit von Wasser von 25° bei verschiedenen Drucken sowohl für den rechten als den linken Ast ermittelt. Die Kapillare wurde dann vorsichtig in zwei Teile zerbrochen, wobei darauf geachtet wurde, dass der Bruch rein und ohne Splitterbildung um die Kapillare war. Die Teile wurden hierauf durch Gummischlauch verbunden, so dass ein Zwischenraum von 1 cm zwischen den Stücken blieb. Um diesen Zwischenraum gleichmässig und den Gummi gestreckt zu halten, wurden Stücke von Glasrohr von 4 mm innerer Weite und 1 cm Länge zwischen die Kapillarenstücke eingesetzt. Die Ausflusszeit von Wasser unter denselben Temperatur- und Druckbedingungen wurde wieder bestimmt. Die Kapillarröhre wurde so wiederholt zerteilt, und die Ausflusszeit gemessen.

In dem Masse, als die Teilung der Röhre fortschritt, nahm die Ausflusszeit stetig zu, wie dies Tabelle 1 zeigt, aber dies rührt wenigstens teilweise daher, dass die Korrektion für die kinetische Energie proportional der Zahl der Kapillaren ist. Die Viskositätsformel kann geschrieben werden:

$$\eta = \frac{\pi g r^4}{8 V_2} \cdot \frac{tp}{l + b\lambda} - \frac{\varrho V_2}{8\pi} \cdot \frac{mb}{t(l + b\lambda)}$$

$$= C_2 \frac{tp}{l + b\lambda} + C_2' \frac{mb}{t(l + b\lambda)},$$

wo V_2 das Volumen des linken Astes und C_2 und C_2' Konstanten für

diesen Ast sind, und b die Anzahl der Kapillaren darstellt. Vergleichen wir die geteilte mit der nicht geteilten Röhre, so haben wir:

$$\frac{l+b\lambda}{l+\lambda} = \frac{C_2 t_2 p_2 - C_2' m b/t_2}{C_2 t_1 p_1 - C_2' m/t_1} = K.$$

Daher:

$$\lambda = \frac{K-1}{b-K} \cdot l.$$

Tabelle 1 zeigt, dass die Werte von $Ctp - 1{\cdot}12\, C'b/t$ innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen konstant sind, daher ist $K = 1$ und infolgedessen $\lambda = 0$. Wäre m gleich der Einheit angenommen worden, so würde λ offenbar einen positiven Wert von ungefähr einem Durchmesser der Kapillare haben.

Tabelle 1.

Messungen mit Wasser unter Bedingungen unterbrochenen Ausflusses.

A Zahl der Kapillaren	*B* Zeit	*C* Druck in g	*D* Ctp	*E* $1{\cdot}12\, Cb/t$	$D-E$	$D-E/1{\cdot}12$
1	179·7	87·46	0·0843	0·00064	0·0836	0·0837
2	180·2	87·77	0·0850	0·00127	0·0837	0·0838
3	182·4	87·32	0·0854	0·00189	0·0835	0·0837
4	183·1	87·75	0·0861	0·00252	0·0836	0·0839
6	185·0	88·25	0·0875	0·00374	0·0838	0·0842

Es ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass die Ausdehnung des Glases ohne Wirkung auf die Ausflusszeit ist bei einem Apparat, der ganz in das Bad eingesenkt ist.

Schliesslich sei bemerkt, dass Rücker[1]) und Knibbs[2]) beide gezeigt haben, dass, wenn die Kapillare von elliptischem Querschnitt ist, r^4 durch $\frac{2B^3C^3}{B^2+C^2}$ ersetzt werden muss, wo B und C die grosse und die kleine Achse der Ellipse bedeuten. Wenn die Röhre der Stumpf eines vollkommen kreisförmigen Kegels ist, hat Knibbs gezeigt, dass r^4 durch:

$$\frac{3R_1^3R_2^3}{R_1^2+R_1R_2+R_2^2}$$

ersetzt werden muss, wo R_1 und R_2 die Radien der beiden Kreisflächen sind. Ist die Röhre gleichzeitig elliptisch, so muss r^4 durch:

$$\frac{3R_3^3R_4^3}{R_3^2+R_3R_4+R_4^2} \cdot \frac{(1-e^2)^3}{1+e^2}$$

ersetzt werden, wo $R_3 = {}^1/_2(B+C)$ und $e = \frac{B-C}{B+C}$ und B und C die grosse und die kleine Achse der Röhre sind.

[1]) Phil. Trans. Lond. **A. 185**, 433 (1894).

[2]) Loc. cit.

Tabelle 2.

Die Viskosität von Wasser von 0 bis 95°.

Ast	Temp.	Druck	Zeit	Viskosität	Mittlere Viskosität
L	0·26	143·15	344·7	0·01782	0·017840
R	0·24	142·82	344·5	0·01786	
L	4·93	141·74	298·3	0·01527	0·01528
R	4·97	142·23	296·3	0·01528	
L	9·98	141·72	254·4	0·01300	0·01300
R	9·98	140·63	255·3	0·01301	
L	14 99	140·11	224·4	0·01138	0·01138
R	14·99	139·54	224·4	0·01139	
L	20·00	141·96	196·9	0·01005	0·01006
R	20·00	141·15	197·3	0·01006	
L	25·01	110·03	222·0	0·008951	0·008950
R	25·01	112·10	225·0	0·008950	
L	30·02	110·09	202·2	0·007996	0·008002
R	30·02	109·38	202·8	0·008007	
L	35·02	110·09	183·2	0·007232	0·007232
R	35 02	109·41	183·4	0·007231	
L	40·02	110·07	166·7	0·006567	0·006566
R	40·02	109·36	166·9	0·006565	
L	45·02	83·06	201·3	0·005991	0·005996
R	45·02	82·38	202·3	0·006001	
L	50·02	83·06	185·2	0·005501	0·005502
R	50·02	82·38	185·9	0·005504	
L	55·01	83·08	171·6	0·005087	0·005082
R	55·01	82·38	171·8	0·005077	
L	60·00	83·04	158·9	0·004729	0·004735
R	60·00	82·37	159·9	0·004742	
L	64·98	82·25	149·2	0·004360	0·004368
R	64·98	81·55	150·3	0·004377	
L	69·96	82·05	140·0	0·004071	0·004073
R	69·96	81·32	140·7	0·004075	
L	74·96	54·57	195·7	0·003804	0·003804
R	74·96	53·91	197·2	0·003805	
L	79·96	54·30	185·0	0·003572	0·003568
R	79·96	53·60	186·2	0·003565	
L	84·99	55·14	171·2	0·003347	0·003348
R	84·99	54·48	172·6	0·003350	
L	90·02	55·50	160·4	0·003147	0·003144
R	90·02	54·98	161·0	0·003142	
L	97·07	57·47	148·0	0·002998	0·002994
R	97·07	57·08	147·9	0·002990	

Die interpolierten Werte für je 5° sind in der folgenden Tabelle zugleich mit Beobachtungen der Viskosität von Wasser durch frühere Forscher angegeben.

Tabelle 3.

Ein Vergleich der Viskositätswerte des Wassers für jede 5° für verschiedene Beobachter.

Temp.	*Poiseuille*	*Sprung*	*Slotte*	*Thorpe* und *Rodger*	*Bingham* und *White*
0°	0·01776	0·01778	0·01808	0·01778	0·01797
5	0·01515	0·01510	0·01524	0·015095	0·01525
10	0·01309	0·01301	0·01314	0·013025	0·01301
15	0·01146	0·01135	0·01144	0·011335	0·01138
20	0·01008	0·01003	0·01008	0·01015	0·01006
25	0·00897	0·00896	0·00896	0·00891	0·008948
30	0·00803	0·00802	0·00803	0·007975	0·007998
35	0·00721	0·00723	0·00724	0·00720	0·007229
40	0·00653	0·00657	0·00657	0·006535	0·006563
45	0·00595	0·00602	0·00602	0·00597	0·005994
50		0·00553	0·00553	0·005475	0·005500
55			0·00510	0·005055	0·005081
60			0·00472	0·00468	0·004735
65			0·00438	0·004355	0·004369
70			0·00408	0·00406	0·004075
75			0·00382	0·003795	0·003806
80			0·00358	0·00356	0·003570
85			0·00337	0·00335	0·003348
90			0·00318	0·003155	0·003143
95			0·00301	0·002985	0·002993
100			0·00285	0·00283	

Die Werte für die frühern Beobachter sind der Abhandlung von Thorpe und Rodger[1]) entnommen, die die frühern Daten nochmals durchgingen und die Korrektion für die kinetische Energie einführten, wobei sie m gleich der Einheit setzten. Hätten wir diesen Wert an Stelle von 1·12 benutzt, so würden unsere Werte um ungefähr ein Zehntel eines Prozents erniedrigt worden sein.

Die Übereinstimmung ist nicht ganz so gut bei den höhern Temperaturen. Dies rührt zweifellos von der Schwierigkeit her, in diesem Bereich konstante Temperatur zu erhalten, und auch daher, dass Druck und Zeit beide klein sind. Schon 1896 hat Knibbs geschlossen, dass die Unsicherheit in den Werten für Wasser zwischen 50 und 100° die Höhe von 5% erreicht. Wir glauben bewiesen zu haben, dass die innere Reibung von Wasser bei allen Temperaturen zwischen 0 und 100° mit einem Fehler von weniger als 1% bestimmt werden kann, wenn verschiedene Apparate benutzt werden. Bei Verwendung desselben Instruments ist der Fehler viel geringer.

[1]) Phil. Trans. Lond. **A. 185**, 449 (1894).

Ein kurzer Hinweis auf diesen Apparat ist in einer frühern Abhandlung gemacht worden[1]). Als Ergebnis hiervon haben die Autoren mehrere Anfragen von Interessenten an diesem Gegenstand erhalten. Zum Nutzen anderer schlagen wir vor, unsern Apparat ohne Einbusse sowohl an Genauigkeit als an Bequemlichkeit weiter zu vereinfachen, indem man die Fälle F' vollständig weglässt, und von der genauen Bestimmung des Volumens D' absieht, in welchem Falle die Bestimmungen auszuführen sind, sowohl während die Flüssigkeit im linken Ast fällt, als während sie steigt.

Falls sich jemand damit begnügt, die Viskosität irgendeiner Normalsubstanz als zuverlässig anzunehmen, kann der Gebrauch des Apparats noch weiter vereinfacht werden, da es dann nicht notwendig ist, die genauen Dimensionen des Apparats festzustellen. Gleichung (2) kann in der Form geschrieben werden:

$$\eta = Ctp - \frac{C'\varrho}{t}.$$

Der Wert von $C' = \frac{mV}{8\pi l}$ ist aus den roh bestimmten Dimensionen des Apparats mit ausreichender Genauigkeit zu erhalten. C ist dann durch den Versuch zu ermitteln. Es ist überflüssig, hinzuzufügen, dass p absolut bestimmt werden muss, wie oben beschrieben. Bei Verwendung dieser Methode kann die Kapillare, wenn das vorgezogen wird, direkt an den rechten und linken Ast des Apparats angeschmolzen werden. Ein Apparat von dieser Gestalt ist von dem einen von uns [White][2]) mit befriedigenden Ergebnissen ausprobiert worden. Nichtsdestoweniger zögern wir, diese letztere Methode zu empfehlen, weil die Erfahrung zeigt, dass relative Apparate nicht ausreichende Gelegenheit zur Prüfung der Genauigkeit der Messungen bieten. Die schwerwiegenden Begrenzungen des Viskosimeters von der gewöhnlichen Gestalt sind schon von Bingham und Durham[3]) hervorgehoben worden. Wir sind mit den Herren Eimer und Amend in New York und Fritz Köhler in Leipzig übereingekommen, dass sie das in dieser Abhandlung beschriebene absolute Viskosimeter liefern.

Dieser Apparat wird jetzt zur Untersuchung der Viskosität wässeriger Gemische als Mass der Hydratation und der Reaktionsgeschwindigkeit benutzt.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1257 (1911).
[2]) Biochem. Zeitschr. **37**, 482 (1911).
[3]) Amer. Chem. Journ. **46**, 278 (1911).

Richmond, Virginia, U. S. A. Richmond College, 17. November 1911.

Über die Änderung der Eigenschaften der Metalle durch ihre Bearbeitung.

Von

G. Tammann.

(Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenchaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 1911.)

Vorgelegt in der Sitzung vom 11. März 1911.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 12.)

Seit langer Zeit ist bekannt, dass manche Metalle durch ihre Bearbeitung in auffallender Weise fester werden, und dass beim Ausglühen die durch Bearbeitung erzielte Verfestigung wieder verschwindet. Man braucht nur einen Kupferdraht an einer Stelle auszuglühen, um sich sofort von dem enormen Unterschiede in der Biegungsfestigkeit der geglühten und der ungeglühten Teile beim Biegen mit freier Hand überzeugen zu können. Führt man diesen Versuch aus, so kann man sich leicht davon überzeugen, dass die Stelle, an welcher der Draht mehrmals hin und her gebogen wird, fester wird, dass die Kraft, welche zur Biegung erforderlich ist, mit jeder neuen Biegung zunimmt.

Man sagt, das Kupfer wird durch die Bearbeitung „hart", im Verein mit Dr. O. Faust[1]) konnte aber gezeigt werden, dass die mit dem Sklerometer gemessene Härte des Kupfers bei seiner Bearbeitung nicht zunimmt.

Ähnlich wie das Kupfer verhalten sich viele Metalle: Eisen, Nickel, Silber und Gold und auch eine Reihe von Legierungen wird bei der Bearbeitung stark verfestigt. Ja man darf behaupten, dass diese Erscheinung allen Metallen eigentümlich ist, dass sie aber bei verschiedenen Metallen in verschiedenem Masse auftritt.

Über die Ursache der Verfestigung sind zwei etwas verschiedene Hypothesen geäussert worden. Man hat angenommen, dass es sich bei der Verfestigung um eine Umwandlung in eine andere Kristallform, welche thermisch von der ursprünglichen etwas verschieden ist, oder

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 108 (1910).

sogar um die Überführung des Metalls in den amorphen Zustand handelt. Nun lehrt die mikroskopische Beobachtung einer an der zu beanspruchenden Stelle angeschliffenen und polierten Ebene, dass sich die Kristallite des Materials gegen einander verschieben, und dass hierbei in den Kristalliten Gleitflächen auftreten. Durch die Gleitflächen werden die einzelnen Kristallite in sehr viel kleinere Elementarkristalle zerteilt, da die Gleitebenen als Scharen von in verschiedenen Richtungen orientierten Ebenen auftreten.

Die Ansicht, dass das Metall bei der Überanspruchung in den amorphen Zustand übergeführt wird, kann also gegenüber dieser Tatsache nicht verteidigt werden, und die Ansicht, dass eine neue thermisch differente Kristallform gebildet wird, ist ebenfalls durch jene Beobachtung als widerlegt zu betrachten, denn eine neue Form tritt immer in einzelnen Punkten auf, von denen aus sie dann wächst. Davon ist aber bei der Verfestigung nichts zu beobachten.

Die Änderung der Eigenschaften der Metalle bei der Verfestigung ist eine ganz eigentümliche. Während sich die elastischen Eigenschaften des Materials nicht selten ganz ausserordentlich ändern, nimmt der elektrische Widerstand fast immer zu, und zwar von 2—27% bei 0°[1]), dagegen ändert sich die Dichte nicht merklich, und auch betreffs der elektromotorischen Kraft von verfestigtem und ausgeglühtem Material scheint ein Unterschied nicht zu existieren. Wir stehen also der merkwürdigen Tatsache gegenüber, dass sich bei der mechanischen Bearbeitung der Metalle ein Teil der Eigenschaften des Metalles sehr stark, ein anderer Teil wenig, und schliesslich ein dritter Teil nicht merklich ändert. Die Lösung dieses Rätsels ist sehr einfach. Das nicht bearbeitete Material und das nach der Bearbeitung ausgeglühte Material haben die kleinern Elastizitätsgrenzen, und der gezogene Draht hat ausgeglüht den kleinern elektrischen Widerstand als vor dem Ausglühen. Durch die Bildung der Gleitflächen beim Ziehen des Drahtes werden die Kristallite, aus denen er besteht, in Lamellen zerteilt, die sich parallel der Zugrichtung bei der Streckung allmählich verschieben und so einen

[1]) In den Tabellen von Landolt-Börnstein findet man die Leitfähigkeit für Drähte hart und weich. Berechnet man aus diesen Angaben den Quotienten Leitfähigkeit des weichen Drahts minus der Leitfähigkeit des harten Drahts dividiert durch die Leitfähigkeit des weichen Drahtes und multipliziert diesen Quotienten mit 100, so erhält man die prozentische Erhöhung der Leitfähigkeit beim Weichwerden des Drahtes, dieselbe beträgt beim Kupfer je nach dem Ausgangsmaterial 2·5, 3·2 und 5·76%, beim *Ag* 6·2 und 10·4%, beim *Au* 1·7%, beim Messing mit 29·8% *Zn* 15·3%, bei der Aluminiumbronze mit 90% *Cu* 7·6% und beim Aluminiumzink mit 65·6% *Al* 27%.

Zylinder, bestehend aus feinen, übereinander gelagerten Lamellen bilden. Die Elastizitätsgrenze für Biegung wird dadurch, dass sich die wirkende Kraft im gezogenen „harten" Draht über eine sehr viel grössere Anzahl von einzelnen Elementen verteilt als im ausgeglühten Draht, stark erhöht werden, denn der Widerstand gegen die Kraft, die innere Reibung bei der Verschiebung der Elemente gegeneinander, bleibt konstant. Anderseits sind durch das Ziehen die Kristallite im Draht geordnet worden, und wenn der elektrische Widerstand von der Richtung im Kristall abhängt, und zwar in der Weise, dass er in der Richtung parallel der Gleitfläche, auf welcher die Verschiebung die geringste Kraft erfordert, am grössten oder doch grösser ist als der Mittelwert des elektrischen Widerstandes in einer grossen Anzahl verschiedener Richtungen, so muss durch das Ziehen des Metalls sein Widerstand wachsen und nach dem Ausglühen, bei dem sich durch die Rekristallisation ungeordnete grössere Kristallite bilden, wieder abnehmen. Da sich aber der Stoff, aus dem der Draht besteht, sonst nicht ändert, so werden auch alle nicht vektorielle Eigenschaften des Stoffes sich nicht ändern.

Durch das Ziehen zu Draht dürfen sich also nur die vektoriellen Eigenschaften des Drahtes ändern[1]). Für den elektrischen Widerstand ist das nachgewiesen, für das Vermögen, Wärme zu leiten, scheint dieser Nachweis wie für die optischen Konstanten zu fehlen. Bei den elastischen Eigenschaften ist es aber nicht nur die Umorientierung der Kristallite, welche ihre so sehr in die Augen fallenden Änderungen bedingt, sondern vor allem die Zerteilung des Materials in sehr viel kleinere Elementarkristalle. An der Zugfestigkeit und der eingehender studierten Druckfestigkeit ist besonders deutlich der Zusammenhang der Anzahl der Gleitflächen und ihrer Systeme mit der Erhöhung der untern Elastizitätsgrenze bei Beanspruchung auf Druck zu erkennen. Überträgt man die Erfahrung, dass die Reibung zweier fester Körper, die sich in einer Ebene berühren, unabhängig von der Grösse der Berührungsebene und proportional der wirkenden Last ist, auf die Reibung an den Gleitflächen, so ist einzusehen, dass das durch Gleitflächen in viele Elementarkristalle zerteilte Konglomerat druckfester sein wird, als das Konglomerat, in dem diese Zerteilung nicht eingetreten ist, weil bei gleicher

[1]) Die Änderung der vektoriellen Eigenschaften ist aber nur dann zu erwarten, wenn die Verfestigung mit einer Orientierung der Lamellen verbunden ist. Es dürfte sich durch Verfestigung, wobei nur Gleitflächen auftreten, die Kristallite aber nicht umorientiert werden, der elektrische Widerstand nicht ändern. Die Operation des Ziehens ist der Umorientierung der Lamellen viel günstiger, als die des Schmiedens oder Pressens.

Belastung desselben Querschnittes von verfestigtem und nicht verfestigtem Material die Last auf jeden Elementarkristall des verfestigten Materials sehr viel kleiner sein wird, als die auf jedem unveränderten, durch Gleitflächen nicht zerteilten Kristalliten des nicht verfestigten Materials.

An den Zug-Dehnungsdiagrammen, wie sie die Materialprüfungsmaschinen bei Beanspruchung eines Flusseisenstabes auf Zug liefern, lassen sich die einzelnen Gebiete der Dehnung mit der innern Strukturänderung in Zusammenhang bringen. Im Diagramm (Fig. 1) bedeutet p den momentan wirkenden Zug, σ die Dehnung des Stabes.

Auf der fast geraden Linie $a\ b$ im Gebiete der Dehnungen 1 ändert sich die Länge mit dem Zuge in reversibeler Weise. Bei b wird die untere Elastizitätsgrenze des Stabes überschritten, und es tritt eine Verlängerung bei fast konstantem Zuge ein, zuweilen nimmt derselbe je nach der Geschwindigkeit seiner Steigerung auch ab; in diesem Dehnungsgebiete 2 beginnen aller Wahrscheinlichkeit nach die Kristallite des Stabes sich gegeneinander etwas zu verschieben, wobei aber Gleitflächen in den Kristalliten noch nicht auftreten, das Material also auch nicht verfestigt wird. Erst wenn der Punkt c überschritten wird, gelangt man in das Gebiet 3, das der Verfestigung, in dem, obwohl der Querschnitt des fliessenden Stabes abnimmt, der Zug doch noch bis zum Maximum d wächst, bis er schliesslich wegen abnehmenden Querschnittes zu sinken beginnt, bis schliesslich das Zerreissen erfolgt. In diesem Gebiete 3 bilden sich die Gleitflächen in den einzelnen Kristalliten des Materials aus, wodurch sehr erhebliche Verfestigungseffekte erzielt werden können.

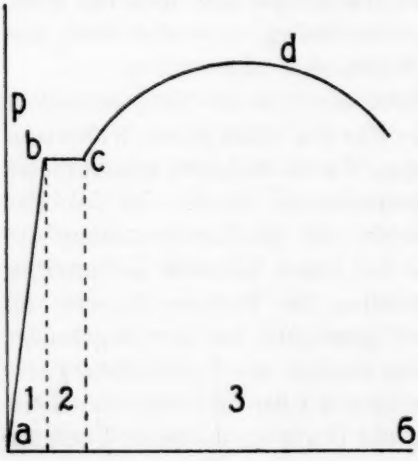


Fig. 1.

Bei Beanspruchung durch Druck könnte die Verkürzung Δ eines Würfels in Abhängigkeit vom Druck durch das Diagramm Fig. 2 dargestellt werden, wobei der Druck immer auf die Einheit des Querschnittes bezogen ist. Wird das Probestück, frisch gegossen oder ausgeglüht, gepresst, indem der Druck auf 2 parallele Ebenen des Probestücks wirkt, so stellt die Kurve $a\ b\ c$ die Abhängigkeit der Verkürzungen Δ

vom Druck p dar. Das Stück $a\,b$ entspricht elastischen reversibeln Deformationen, bei b ist die Elastizitätsgrenze erreicht, und es beginnt im Material die Ausbildung von Gleitflächen, die von einer Verfestigung desselben begleitet wird. In C ist der Fliessdruck, pf, und damit das Maximum der Verfestigung erreicht. Steigert man den Druck nur bis zum Punkt 1 und lässt dann den Druck sinken, so nehmen die Verkürzungen auf der Kurve 11 ab, bei der nun folgenden Drucksteigerung gelangt man wieder in den Punkt 1 der Kurve $a\,b\,c$. Der Quotient $\frac{\Delta}{p}$ wird sich von dem bei der ersten Belastung nicht zu unterscheiden brauchen; das verfestigte Material hat aber, wie man sieht, eine viel höhere Elastizitätsgrenze. Die beim ursprünglichen Material beim Druck p_e liegende untere Elastizitätsgrenze kann also sehr erheblich, und zwar bis zum Fliessdruck p_f erhöht werden. Bei der Bearbeitung der Metalle durch Schmieden, Walzen, Ziehen usw. wird der Fliessdruck immer überschritten, wodurch das Metall von seiner untern Elastizitätsgrenze bis auf die obere, den Fliessdruck, gebracht wird. Das Verhältnis der Drucke $\frac{p_f}{p_e}$ ist für jedes Metall charakteristisch, für das Kupfer, bei dem der Verfestigungseffekt gross ist, beträgt es $\frac{2780 \text{ kg/qcm}}{203 \text{ kg/qcm}}$; ausserdem sind p_f und p_e zwei voneinander unabhängige Funktionen der Temperatur.

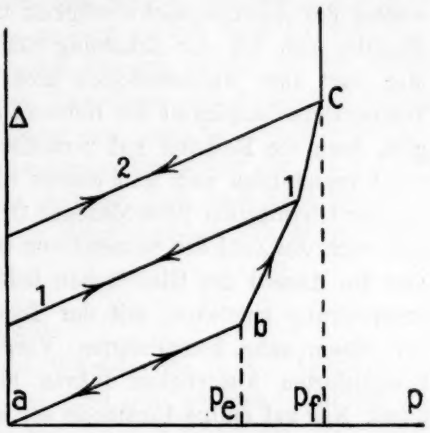


Fig. 2.

Lässt man einen kristallinischen Körper, wie Eis, Phosphor oder verschiedene weiche Metalle unter konstantem Druck aus einer ringförmigen Öffnung mittels einer früher[1]) von mir angegebenen Anordnung ausfliessen, so kann man bei Überschreitung des Druckes der obern Elastizitätsgrenze stationäre Ausflussgeschwindigkeiten erzielen. Diese Geschwindigkeiten wachsen sehr viel schneller als proportional der Drucksteigerung an. Auch diese Art von Fliessen kristalliner

[1]) Über die Ausflussgeschwindigkeit kristallisierter Stoffe Pogg. Ann. **157**, 198 (1902).

Körper geht in der Weise vor sich, dass an der Ausflussöffnung jeder Kristallit durch Gleitflächen in Elementarkristalle zerlegt wird, wodurch dann die kristalline Masse frei beweglich wird. Mit der Temperatur wächst die Ausflussgeschwindigkeit in der Weise an, dass für Metalle dieselbe sich bei der Erhöhung der Temperatur um 10^0 verdoppelt[1]). Man darf aber wahrscheinlich nicht behaupten, dass diese Regel die Temperaturabhängigkeit der Reibung auf den Gleitflächen genau wiedergibt, denn die Reibung auf verschieden orientierten Gleitflächen kann recht verschieden sein und ebenso die Abhängigkeit von der Temperatur der Gleitflächen verschiedener Orientierung, ausserdem aber könnte sich auch die Zahl der Systeme von Gleitflächen verschiedener Richtung und die Anzahl der Gleitflächen jedes Systems, die bei derselben Beanspruchung entstehen, mit der Temperatur ändern. Man steht hier vor einem sehr komplizierten Vorgange, dessen nähere Analyse zu komplizierten Ausdrücken führen muss. Dasselbe gilt für die Duktilität. Nur auf einige Umstände sei hier hingewiesen, die ein Material besonders duktil machen. Wenn nämlich die Gleitflächen in den Kristalliten bei einem kleinern Druck auftreten als der, bei dem die Kristallite sich gegeneinander zu verschieben beginnen, so wird dieser Umstand, wie leicht einzusehen ist, die Ziehbarkeit des Materials sehr begünstigen. In der Tat treten beim *Cu* und *Au* die Gleitflächen in den Kristalliten bei Drucken unterhalb der Konglomeratfestigkeit auf, beim Silber treten die Gleitflächen und der Beginn der Kristallitenverschiebung bei demselben Druck auf, bei andern Metallen wie Eisen, Nickel, *Sn*, *Cd* und *Zn* treten die Gleitflächen deutlich erst nach Überschreitung der Konglomeratfestigkeit auf. Je grösser die Differenz zwischen dem Druck, bei dem Gleitflächen auftreten, und der Konglomeratfestigkeit ist, um so leichter werden beim Ziehen und Schmieden Brüche auftreten können. Damit ein Material besonders duktil ist, muss aber auch die Anzahl der Gleitflächen, die bei einer bestimmten Überanstrengung der Kristalliten entstehen, gross sein, und dieselben müssen sich in mindestens 3 Richtungen leicht bilden können. Auch in dieser Hinsicht sind die so duktilen Metalle *Cu*, *Au* und *Ag* den andern überlegen. Von O. Mügge[2]) ist auf die Leichtigkeit der Bildung zahlreicher Gleitflächen beim *Cu*, *Au* und *Ag* aufmerksam gemacht worden, und die Lage derselben genauer bestimmt. Im folgenden wird dann gezeigt werden, dass beim

[1]) Werigin, Lewkojeff und Tammann, Über die Ausflussgeschwindigkeit einiger Metalle. Ann. d. Physik **10**, 647 (1903).

[2]) Neues Jahrbuch für Mineralogie **1899**, 2, 55.

Au zuerst die Gleitflächen, und dass beim *Ag* die Gleitflächen und die Verschiebung der Kristallite ziemlich gleichzeitig eintreten.

Ausserdem wird im folgenden gezeigt werden, dass die viel feinkörnigere Struktur der Legierungen, die aus den Kristalliten der reinen Komponenten bestehen oder aus den Kristalliten von gesättigten Mischkristalliten, welche nur geringe Mengen des fremden Metalls enthalten, eine Erhöhung der Festigkeit der Legierung gegenüber der ihrer Komponenten bedingt. Schliesslich wird auch der Fall, dass die Legierungsreihe aus einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen besteht, an einem Beispiel näher untersucht werden.

Gold.

Das Gold wurde in Form eines Würfels von W. C. Heraeus als reines Gold mit einer Oberfläche von 2,20 qcm bezogen. Auf der polierten Fläche dieses Goldwürfels traten bei 250 kg/qcm noch keine Gleitlinien hervor; das Material war also, wie zu erwarten war, bei seiner Bearbeitung stark überanstrengt worden. Erhitzte man darauf den Goldwürfel während drei Stunden auf 1000°, so traten Gleitlinien auf der Schliffläche an der einen Seite des Würfels bei 51 kg/qcm auf, welche bei geringer weiterer Drucksteigerung sich über die ganze Schliffläche hinzogen. Die ersten Gleitlinien, die zu bemerken sind, sind senkrecht zur Druckrichtung orientiert; mit steigendem Druck wächst die Neigung der neu auftretenden Gleitlinien zu den erst aufgetretenen; die Polyederbegrenzung tritt auf der Schliffläche des Goldes nie als eine polygonale Zeichnung wie bei manchen andern Metallen hervor; nur aus den Gleitflächensystemen war die Begrenzung der einzelnen Kristallite zu erraten. Nachdem der Druck von 51 kg/qcm erreicht war, die untere Druckgrenze für das Gold festgestellt war, wurde der Versuch wiederholt; vorher war der Goldwürfel nochmals zwe Stunden auf 900° erhitzt worden. Die hierauf folgende Bestimmung der untern Elastizitätsgrenze zu 49 kg/qcm stimmt mit der ersten Bestimmung gut überein. Nun wurde der Goldwürfel durch Drucksteigerung auf 200 kg pro qcm überanstrengt, wobei die Oberfläche deformiert wurde, und dann zwei Stunden bei 800° geglüht, wonach sich eine untere Elastizität von 47 kg/qcm ergab. Die Temperatur von 800° reicht also noch nicht aus, das überanstrengte Gold wieder weich zu machen. Zur genauern Bestimmung der Rekristallisationstemperatur wurde dann der Goldwürfel drei Stunden auf 600° erwärmt und gepresst; nun traten die ersten Gleitlinien erst bei 71 kg/qcm auf, das Gold ist mithin durch dreistündiges Erwärmen auf 600° noch nicht

vollständig weich geworden. Nach zweistündigem Erhitzen auf 700° sank die untere Druckgrenze auf 62 kg/qcm, während ein zweistündiges Erhitzen auf 750° die untere Elastizitätsgrenze auf 55 kg/qcm herabdrückte. Die Rekristallisationstemperatur des Goldes liegt also zwischen 750 und 800°.

Die Legierungen des *Cu* und *Ag*.

Die Bestimmung der Werte der untern Elastizitätsgrenze der beiden reinen Metalle wurde in folgender Weise ausgeführt.

Um die aus einem käuflichen Kupferstabe hergestellten Würfel mit den beiden parallel gefeilten gegenüberstehenden Flächen in einen bestimmten Zustand, bestimmt durch eine gewisse Grösse des Korns der einzelnen Kupferkristallite überzuführen, wurden fünf Würfel drei Stunden lang auf 1000—1050° erhitzt. Auf der polierten Würfelfläche, senkrecht zu den beiden parallel gefeilten Würfelflächen, traten zwischen 201 und 203 kg pro 1 qcm bei den fünf Würfeln die ersten Gleitflächen, wie früher beschrieben, deutlich hervor. Die frühern Bestimmungen hatten für die untere Elastizitätsgrenze des Kupfers die Werte 201,7—210 kg/qcm ergeben.

Beim Silber machte sich die Schwierigkeit geltend, ein blasenfreies Material herzustellen. Schmolz man 20—30 g, Spuren von *Fe* enthaltendes *Ag*, im Porzellanprobierrohr, so enthielt der Regulus immer grössere oder kleinere Vakuolen. Bessere Resultate wurden beim Giessen des *Ag* in Formen aus Formsand, welche auf 800° erhitzt waren, erhalten. Gleichzeitig mit dem ersten Auftreten von Gleitlinien auf der polierten Fläche traten nicht selten vereinzelte Polyederkanten auf. Die Konglomeratfestigkeit ist im *Ag* also der Kristallitenfestigkeit sehr nahe gleich. Die ersten Gleitflächen wurden bei 85·5 kg/qcm sichtbar, und zwar traten sie zuerst fast senkrecht zur Druckrichtung auf, die bei weiterer Drucksteigerung folgenden Gleitflächen waren dann in der Regel um so stärker zur Druckrichtung geneigt, je mehr die untere Elastizitätsgrenze überschritten wurde. Nachdem der Druck bis 300 kg/qcm gesteigert war, wurde die untere Elastizitätsgrenze nochmals bestimmt und bei 85·0 kg/qcm gefunden. Bei einem zweiten *Ag*-Würfel lag die untere Elastizitätsgrenze bei 89 kg/qcm. Man darf also den Wert von 86 kg/qcm als die untere Elastizitätsgrenze des Silbers annehmen.

Aus den Schmelzen von *Cu* und *Ag* scheidet sich nach den Untersuchungen von W. v. Lepkowski[1]) sowohl das *Cu* als Mischkristall mit 2% *Ag* als auch das *Ag* als Mischkristall mit 5% *Cu* aus. Die untere Elastizitätsgrenze dieser gesättigten Mischkristalle mag etwas höher

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 290 (1908).

liegen als die des reinen *Cu* und *Ag*, jedenfalls dürfte der Unterschied nicht erheblich sein. Die untere Elastizitätsgrenze der Legierung mit 72% *Ag* und der mit 25% *Ag* liegt sehr viel höher als die des *Ag* und *Cu*. Bei der Legierung mit 72% *Ag*, die dem feinlamellosen Eutektikum entspricht, war bei 700 kg/qcm eine Veränderung der polierten Oberfläche bei 100facher Vergrösserung nicht festzustellen, obwohl bei 550 kg/qcm das Manometer regelmässig um 7 kg in der Minute fiel, ein Fliessen der Legierung also eingetreten war. Erst nach der Überanstrengung der Legierung bei etwa 1500 kg waren auf der polierten Fläche verästelte krummlinige Trennungslinien aufgetreten.

Die Legierung mit 25% *Ag* enthält primäre gebildete kupferreiche Mischkristalle in dendritischer Ausbildung, umgeben vom Eutektikum. Auch an diesen *Cu*-Kristalliten war bis 600 kg/qcm eine Veränderung nicht wahrzunehmen. Bei 340 kg/qcm begann das Manometer langsam nach einer Drucksteigerung zurückzufallen, es trat also hier Fliessen, aber ohne merkliche Verschiebung der Kristallite gegeneinander und in ihnen, ein. Erst bei etwa 1000 kg/qcm bildeten sich Gleitflächen in den primär ausgeschiedenen Kupferkristallen.

Obwohl die Legierungen nicht reines *Cu* und *Ag* enthalten, so ist doch nicht anzunehmen, dass der geringe Gehalt der *Cu*-Kristalliten an *Ag* und der der *Ag*-Kristalliten an *Cu* die untere Elastizitätsgrenze in der beobachteten Weise erhöht. Wäre die grosse Differenz in der Druckfestigkeit der Legierungen und der reinen Metalle auf eine erhöhte Druckfestigkeit der Mischkristalle allein zurückzuführen, so hätte man doch erwarten sollen, dass die Konglomeratfestigkeit der Legierung sich nicht erheblich von der der beiden reinen Metalle unterscheiden würde. Aber die Konglomeratfestigkeit der Legierungen liegt, wie hier erwiesen wurde, sehr viel höher als die der reinen Metalle. Der Grund dieser Erscheinung kann nur in dem sehr viel kleinern Korn der Legierung gesucht werden. Da beim Kupfer und Silber das Eutektikum von besonders feinem lamellaren Gefüge ist, so wird auch hier eine besonders hohe Verfestigung der die Legierungen bildenden Metalle zu beobachten sein, was auch in der Tat zutrifft. Ausserdem wird von allen Legierungen, deren Komponenten ungefähr dieselbe Druckfestigkeit haben, die druck- und zugfesteste diejenige von der eutektischen Zusammensetzung sein, weil in ihr sich grössere Kristallite nicht vorfinden.

Die *Cd-Zn*-Legierungen.

Die zu pressenden Würfel wurden auf folgende Weise hergestellt: Die flüssigen Metalle, bzw. Legierungen wurden in aus Formsand her-

gestellte Formen gegossen, in denen sie langsam während 1—2 Stunden abkühlten; die so hergestellten Stäbe wurden zersägt und die beiden Schnittflächen genau parallel gefeilt, während eine dritte Fläche gut poliert wurde. Diese polierte Fläche wurde dann bei den Legierungen während der Pressversuche mikroskopisch bei 70facher Vergrösserung nach jeder Drucksteigerung um ca. 25 kg pro qcm nach Veränderungen abgesucht. Für die untere Elastizitätsgrenze des reinen Zinks, bei der das Hervortreten der polyedrischen Kristallite auf der polierten Fläche merkbar war, wurden die folgenden Werte gefunden: 157 kg/qcm, 127 kg/qcm, 117 kg/qcm, 117 kg/qcm, 116 kg/qcm, während früher[1]) die Konglomeratfestigkeit für Zink zu 124·5 kg/qcm gefunden wurde. Für reines Cadmium wurde für die Konglomeratfestigkeit der Wert 26·7 kg/qcm gefunden, während die frühern Untersuchungen 27·7 kg/qcm ergaben.

Betreffs der Legierungen ist folgendes zu bemerken:

Durch das Polieren trat die Struktur der Legierungen deutlich hervor, da sich das viel weichere Cadmium leichter abschliff, als das härtere Zink. Man konnte infolgedessen nicht nur die primär ausgeschiedenen Zink-Kristallite deutlich vom Eutektikum unterscheiden, sondern auch im fein-lamellaren Eutektikum die Zink- und auch die *Cd*-Kristallite deutlich erkennen.

Steigert man den Druck auf den in der folgenden Tabelle aufgeführten Legierungen um je 25 kg/qcm, wobei man nach jeder Drucksteigerung die ganze polierte Fläche mikroskopisch untersucht, so bemerkt man bis zu den angegebenen untern Grenzen keinerlei Veränderungen auf derselben. Zwischen den beiden in der Tabelle angegebenen Druckgrenzen schien aber das weiche Eutektikum zwischen den primären Zink-Kristallen hervorzuquellen und innerhalb der angegebenen Grenzen das Niveau der Zink-Kristallite zu erreichen. Dieses Druckintervall lässt sich ziemlich schwierig feststellen. Leichter ist es, den Druck des Beginns des Fliessens in der Weise zu bestimmen, dass man nach jeder Drucksteigerung die Änderung des Drucks am Manometer in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Man findet hierbei, dass nach einer Drucksteigerung unterhalb der untern Elastizitätsgrenze des Materials der Druck konstant bleibt, während, wenn die Fliessgrenze erreicht ist, ein langsames Abnehmen desselben mit der Zeit stattfindet. Dieses Fallen des Drucks nimmt mit wachsender Zeit sehr schnell ab, worauf der Druck wieder einen konstanten Wert annimmt. In der Tabelle ist in der Rubrik „Beginn des langsamen Fallens" die untere Grenze, bei der

[1]) O. Faust und G. Tammann, loc. cit.

nach einer Drucksteigerung der Druck konstant blieb, und der Druck, bei dem zuerst ein Fallen beohachtet wurde, angegeben.

Ausserdem wurden noch diejenigen Drucke bestimmt, bei denen in 20—30 Sekunden der Druck um 10—20 kg bei den Legierungen verschiedener Zusammensetzung fiel. Diese Drucke sind in der Tabelle mit p_f bezeichnet.

Konzentration	Oberfläche in qcm	Beginn des Hervorquellens Druck pro 1 qcm	Beginn des langsamen Fliessens Druck pro 1 qcm	Beginn des schnellen Fliessens Druck p_f pro 1 qcm	Bemerkungen
20% *Cd*	1·18	127—144	—	—	Bis 500 kg keine Gleitlinien.
40% *Cd*	1·01	110—155	120—115	225	Bis 400 kg keine Gleitlinien.
60% *Cd*	1·08	—	103—99	260	
82·6% *Cd*	1.20	102—125	102—96	230	Eutektikum, aber noch einige hellleuchtende primäre *Zn*-Kristalle.

Die Druckgrenzen, bei denen das weiche Eutektikum in Bewegung kommt, also hervorzuquellen beginnt, stimmten mit den am Manometer bestimmten Drucken der Fliesserscheinung überein. Sichere Werte für den ersten Beginn des Fliessens lassen sich nicht gut feststellen, wohl aber sieht man, dass der mikroskopisch bemerkbare Beginn des Fliessens mit dem am Manometer bestimmten ziemlich übereinstimmt. Mit Sicherheit geht aus diesen Messungen hervor, dass die fast eutektische Legierung mit 82·6% *Cd*, welche nur sehr wenig primäre *Zn*-Kristalle enthielt, obwohl sie so *Cd*-reich ist, doch sich betreffs ihrer untern Elastizitätsgrenze und des Fliessdrucks von der untern Elastizitätsgrenze des *Zn* und der *Zn*-reichen Legierungen wenig unterscheidet.

Die untere Elastizitätsgrenze des *Zn* beträgt, wie wir sahen, 117 kg/qcm, die des *Cd* 27 kg/qcm. Der Beginn des Fliessens tritt bei den Legierungen, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, ein, wenn der Druck die untere Elastizitätsgrenze des *Zn* erreicht, und das trifft sogar für die Legierung mit $^1/_5$ *Zn* fast ein. Ein Gerüst von *Zn*-Kristallen gibt also den *Cd*-reichen Legierungen ihre Festigkeit, und dieses Gerüst ist trotz seiner geringen Masse doch so fest wie die kompakte Masse des *Zn*.

Die beiden Metalle *Zn* und *Cd* scheiden sich nach der Untersuchung von Hindrichs[1]) ohne merkliche Beimischung des andern

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **55, 415** (1908).

Metalls aus ihren Schmelzen ab, jedenfalls nimmt das aus den *Zn-Cd*-Schmelzen ausgeschiedene *Zn* weniger als 1% *Cd* in sich auf, und dasselbe gilt für die sich ausscheidenden *Cd*-Kristallite. G. Bruni[1]) und seine Schüler haben neuerdings sich für die Existenz einer Reihe von *Cd*-reichen Mischkristallen, von 100—97% *Cd* ausgesprochen, weil sie auch bei grössern Mengen der Schmelzen in diesem Konzentrationsintervall einen eutektischen Haltepunkt nicht finden konnten. Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen mit 99 und 98% *Cd* und mit sogar 99·5% *Cd* ergibt aber deutlich die Anwesenheit von Eutektikum. Es kann also der *Zn*-Gehalt der *Cd*-Kristallite in normal gekühlten Legierungen nicht 0·5% überschreiten. Es wäre vielleicht möglich, dass *Cd* bei sehr langer Exposition einer Legierung bei 260° etwas mehr *Zn* aufnehmen könnte, doch können die bei normaler Kühlung hergestellten Legierungen nur Mischkristalle enthalten, deren Gehalt unter 0·5% *Cd*, bzw. 0·5% *Zn* beträgt.

Man hat also keinen Grund, die höhere Elastizitätsgrenze der *Cd-Zn*-Legierungen, welche bis zum *Cd*-reichen Eutektikum an die Elastizitätsgrenze des *Zn* heranreicht, auf das Vorhandensein eines merkliche *Zn*-Mengen enthaltenden, druckfesten Mischkristalls zurückzuführen. Der Grund der Verfestigung ist hier offenbar in der Verkleinerung der Korngrösse der einzelnen Kristallite, besonders der im Eutektikum, zu suchen.

Kupfer-Mangan.

Kupfer und Mangan sind nach R. Sahmen[2]) im geschmolzenen Zustande in allen Verhältnissen mischbar und bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen mit einem Schmelzpunktsminimum; es war daher von Interesse, festzustellen, ob die untern Elastizitätsgrenzen sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung änderten. Aus den Reguli von Kupfer-Mangan wurden Pressstücke, meistens in Form von geraden Prismen, gesägt; eine geeignete Seite wurde poliert und während der Drucksteigerung mikroskopisch nach Veränderungen, nach Gleitlinien und Polyederkanten abgesucht. Meistens wurde an einem und demselben Pressstück die untere Elastizitätsgrenze mehrere Male hintereinander bestimmt, indem das gepresste Stück durch Glühen bei 700—800° wieder weich gemacht wurde. Die beim Pressen der Legierungen auftretenden Gleitlinien ähnelten denen des Kupfers, auch traten häufig bei Steigerung des Drucks, ähnlich wie beim Kupfer, mehrere Systeme von Gleitlinien in den Kristalliten hervor. Besonders bei den Mangan-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **68**, 76 (1910).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 20 (1908).

reichen Pressstücken waren neben Gleitlinien auch Polyederkanten zu bemerken; die untere Elastizitätsgrenze des reinen Mangans selbst konnte nicht festgestellt werden, da das Metall so spröde ist, dass man kein geeignetes Pressstück herstellen kann.

In der Tabelle ist in der ersten Rubrik die Konzentration der Legierung in Gewichtsprozenten angegeben, in der zweiten die untern Elastizitätsgrenzen selbst, d. h. der Druck in kg pro qcm, bei dem Gleitlinien (Gl) oder Polyederkanten (Pol.) zuerst auftraten; in der dritten Rubrik sind die Drucke verzeichnet, bei denen noch keine Veränderungen und dann diejenigen, bei denen die ersten Veränderungen auf der Schliffläche zu bemerken waren. In der vierten Rubrik ist die Grösse der Druckflächen in qmm angegeben.

Konzentration % *Cu*	% *Mn*	Untere Elastizitätsgrenze kg/qcm	keine Veränderung kg/qcm	Oberfläche in qmm
100	—	203	200 - 203	—
95	5	260 (Gl.)	238—260	67·2
80	20	243 „	200—243	38·6
65	35	317 „	262—317	21·1
60	40	330 „	286—330	71·0
50	50	342 „ + Pol.)	260—342	29·2
30	70	720 „	661—720	31·5
20	80	992 „	852—992	35·2
10	90	1250 „ + Pol.)	1224—1250	38·3

In dieser Legierungsreihe war die Grösse der Kristallite nicht sehr verschieden, die Grösse der Polyeder in den Legierungen von 0—90% *Mn* schwankte um denselben Mittelwert.

Das Ansteigen der untern Elastizitätsgrenze mit wachsendem *Mn*-Gehalt ist also nicht durch Änderung des Korns, sondern durch die Bildung von Mischkristallen bedingt. Bis zu 90% *Mn* inklusive ist, nach den Gleitflächen zu urteilen, der Aufbau des *Cu*-Kristalls erhalten. Nun zeigt aber *Mn* selbst gar keine Gleitflächen, sondern verhält sich bei der Beanspruchung wie ein sprödes Glas. Da aber *Mn* seines Isomorphismus mit *Cu* wegen dieselben Gleitflächen haben sollte wie Kupfer, so ist wohl anzunehmen, dass die Fähigkeit, Gleitflächen zu bilden, beim *Mn* erst bei höherer Temperatur auftritt.

Fassen wir die Resultate zusammen, so können wir dieselben nach folgenden Hauptpunkten ordnen:

a) Zu den vier früher[1]) festgestellten Tatsachen, welche die neue Auffassung von der Ursache der Verfestigung der Metalle bei ihrer

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 126 (1910).

Bearbeitung durch Schmieden, Ziehen oder Walzen stützen, und welche folgende waren:

1. bei der Verfestigung des Metalls werden die Kristallite derselben durch Gleitflächen in Elementarkristalle zerlegt;

2. ein hoher hydrostatischer Druck bewirkt nicht die Bildung von Gleitflächen und deshalb auch keine Verfestigung;

3. die mit dem Sklerometer bestimmte Härte ändert sich bei der Verfestigung nicht;

4. durch schnelle Abkühlung bei der Kristallisation lässt sich die Grösse der Kristallite verkleinern und dadurch die Druckfestigkeit erhöhen;

kommt als weitere Tatsache die hinzu, dass:

5. die Legierungen zweier Metalle von fast derselben Druckfestigkeit eine sehr viel höhere Druckfestigkeit zeigen als die Komponenten der Legierung, weil die Legierungen, welche aus den reinen Komponenten bestehen, aus viel kleinern Kristalliten aufgebaut sind, als die reinen Metalle. Besonders das Eutektikum hat durch seine feinkörnige Struktur eine viel grössere Druckfestigkeit als das in ihm enthaltene Metall mit der kleinsten Druckfestigkeit.

b) Während die elastischen Eigenschaften bei der Bearbeitung der Metalle, z. B. bei der Formung zu Draht, wie die Zug- und Druckfestigkeit stark durch Verkleinerung des Korns anwachsen, ändern sich andere vektorielle Eigenschaften infolge der Orientierung der Kristallite relativ wenig, beim elektrischen Widerstand ist diese Änderung recht merklich und geht, wenn die Orientierung der Gleitlamellen durch Ausglühen aufgehoben wird, wieder zurück. Schliesslich ändern sich die skalaren Eigenschaften wie Dichte und Energieinhalt bei der Bearbeitung der Metalle nur unerheblich, hauptsächlich infolge sekundärer Ursachen. Die Zerteilung durch Gleitflächen erklärt die grosse Änderung der elastischen Eigenschaften bei der Bearbeitung der Metalle, die Orientierung der Lamellen beim Drahtziehen, die Änderung des elektrischen Widerstandes, und lässt auch für andere vektorielle Eigenschaften Änderungen infolge der Orientierung voraussehen. Dagegen werden die skalaren Eigenschaften weder durch die Zerteilung, noch durch die Orientierung verändert.

Die Bestimmung der Löslichkeit wenig löslicher Salze mittels Elektroden dritter Art.

Von

James Frederick Spencer[1]).

(Eingegangen am 24. 6. 12.)

Elektroden der ersten und zweiten Art sind wiederholt dazu benutzt worden, die Löslichkeit wenig löslicher Salze zu bestimmen, aber Elektroden dritter Art haben zu diesem Zweck bisher noch keine Verwendung gefunden.

Um derartige Messungen mit Elektroden erster Art auszuführen, wird die Einzelpotentialdifferenz zwischen einer gesättigten Lösung des betreffenden Salzes und dem Metall, das das Kation des Salzes bildet, bestimmt. Die gesättigte Lösung kann entweder eine solche in reinem Wasser sein oder in einer Lösung von bekannter Konzentration an einem löslichen Salz, das das gleiche Anion besitzt wie das zu untersuchende wenig lösliche Salz. In beiden Fällen liefert die gemessene Einzelpotentialdifferenz auf Grund der Nernstschen Formel die Konzentration des in der gesättigten Lösung vorhandenen Kations. Die Konzentration des Anions in einer rein wässerigen Lösung wird gleich derjenigen des Kations angenommen, denn es wird geschlossen: Die Lösung ist sehr verdünnt und kann daher als vollkommen dissociiert betrachtet werden. Daher wird für ein binäres Salz die Konzentration beider Ionen dieselbe sein. Im Falle der Lösung in einer Lösung bekannter Konzentration eines löslichen Salzes mit dem gleichen Anion wird die Konzentration des Anions gleich derjenigen des löslichen Salzes angenommen. Dies rechtfertigt sich durch den Umstand, dass die Konzentration des Anions, die von dem wenig löslichen Salze herrührt, ausserordentlich gering ist, wenn man sie mit der Konzentration desselben Ions, die dem löslichen Salz ihre Entstehung verdankt, vergleicht. Die in beiden Fällen gemachten Annahmen setzen die Methode Einwänden aus.

Löslichkeitsbestimmungen mittels Elektroden zweiter Art unterliegen ebenfalls Einwänden, obgleich, wie sich später zeigen wird, dies nicht

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

notwendig der Fall ist, aber die allgemeine Methode der Verwendung solcher Elektroden involviert ähnliche Annahmen, wie sie bei der ersten Art gemacht werden. Ein konkretes Beispiel einer Elektrode zweiter Art wird die Erklärung wahrscheinlich klarer machen. Spencer und Le Pla[1]) untersuchten eine Elektrode zweiter Art, um die Konzentration von Carbonationen zu bestimmen. Sie bestand aus einem Silberstab in Berührung mit festem Silbercarbonat. Diese Elektrode wurde geeicht, und es ergab sich, dass, wenn sie in Berührung mit einer normalen Lösung von Carbonationen stand, sie den Wert + 0·7457 Volt ($n.H$ = 0·283) besass. Daher kann, wenn eine gesättigte Lösung eines wenig löslichen Carbonats mit dieser Elektrode in Kontakt gebracht wird, und die Einzelpotentialdifferenz gemessen wird, die Konzentration der Carbonationen nach der Formel $\varepsilon = 0{\cdot}7457 - 0{\cdot}0297 \log c$ bei 25° berechnet werden, wo ε die gemessene Potentialdifferenz in Volt und c die Konzentration des Carbonations in Grammionen pro Liter ist. Wenn die gemessene Lösung eine solche in reinem Wasser war, so wird unter Voraussetzung vollständiger Dissociation die Konzentration der Silberionen doppelt so gross angenommen wie diejenige der Carbonationen. Das ist in diesem Falle nicht streng richtig, da die Hydrolyse in Betracht gezogen werden muss, aber es illustriert das allgemeine Prinzip. War die Lösung des unlöslichen Carbonats in einer Lösung bekannter Konzentration mit demselben Kation hergestellt worden, so wurde die Konzentration des Kations gleich derjenigen des löslichen Salzes angenommen. Um diese Annahmen zu vermeiden, ist es nur notwendig, die Elektrode sowohl in bezug auf das Kation als auf das Anion zu eichen. Eine Elektrode, wie die oben angeführte, hängt offenbar von der Konzentration der Kationen des mit ihr in Berührung stehenden festen Stoffes ab, also, in diesem Falle, von den Silberionen, und diese hängen offenbar von der Konzentration der Anionen, d. h. der Carbonationen, ab, denn es ist:

$$(Ag^{\cdot})^2 . CO_3'' = L,$$

wo L das Löslichkeitsprodukt bedeutet.

Daher liefert jede Messung der Einzelpotentialdifferenz nicht nur die Konzentration der Anionen, sondern auch der Kationen, wenn der EP-Wert bekannt ist. Für die obige Carbonatelektrode gilt:

$$\varepsilon = 1{\cdot}075 + 0{\cdot}0595 \log Ag^{\cdot} \text{ bei } 25°$$

$$\varepsilon = 0{\cdot}7457 - 0{\cdot}0297 \log CO_3'' \text{ bei } 25°,$$

wo ε in beiden Gleichungen dasselbe ist, nämlich die tatsächlich ge-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **65**, 10 (1909).

messene Einzelpotentialdifferenz, und $Ag^{\cdot}$ und CO_3'' die Konzentrationen der Silber-, bzw. Carbonationen sind. Dies gibt die Konzentration beider Ionen, ohne Ausnahmen, und hieraus können das Löslichkeitsprodukt und die Löslichkeit berechnet werden.

Elektroden dritter Art unterscheiden sich von solcher zweiter Art dadurch, dass sie zwei wenig lösliche Depolarisatoren besitzen, von denen der erste dasselbe Kation enthält wie das Metall, mit dem er in Berührung steht, während der zweite, löslichere als der erste, das gleiche Anion hat, wie der erste Depolarisator. Elektroden dieser Art sind zur Messung der Konzentrationen von Kationen, deren Metalle Wasser angreifen, z. B. Thallium, Calcium, bestimmt. Eine derartige Elektrode, die später eingehend beschrieben werden wird, besteht aus Quecksilber, Merkurojodat und Thallojodat und soll zur Messung der Konzentration der Thalloionen dienen:

$$Hg\,.\,Hg_2(JO_3)_2\,Tl JO_3\,Tl^{\cdot}.$$

Wenn das Einzelpotential einer solchen Elektrode gemessen wird so rührt der erhaltene Wert primär von den aus dem Merkurojodat stammenden Merkuroionen her. Diese Ionen werden durch die Jodationen aus den beiden Salzen geregelt, da:

$$Hg_2^{\cdot\cdot}.(JO_3)^2 = L,$$

aber die Jodationen werden ihrerseits durch die Thalloionen in der zu messenden Lösung reguliert, denn es gilt:

$$Tl\,.\,JO_3 = L'.$$

Daher wird klar sein, dass jede Elektrode dritter Art gleichzeitig auch eine Elektrode der ersten und der zweiten Art ist, und dass sie, wenn sie für diese Zwecke geeicht worden ist, nicht nur zur Berechnung der Konzentration des Ions, der sie dienen sollte, sondern auch zur Ermittlung der Konzentration des Metallions aus dem ersten Depolarisator und des Anions der Depolarisatoren benutzt werden kann. So haben wir für die oben erwähnte Elektrode:

$$\varepsilon = 0{\cdot}80 \quad + 0{\cdot}0297 \log Hg_2^{\cdot\cdot} \text{ bei } 25^0$$
$$\varepsilon = 0{\cdot}4027 - 0{\cdot}0595 \log JO_3' \text{ bei } 25^0$$
$$\varepsilon = 0{\cdot}7027 + 0{\cdot}0595 \log Tl^{\cdot} \text{ bei } 25^0.$$

Wenn dann die Löslichkeit von Thallojodat bestimmt werden soll, werden gesättigte Lösungen von Thallojodat in Wasser und in Thallonitratlösungen verschiedener Konzentration gemessen, und aus den Einzelpotentialdifferenzen werden mittels der obigen Ausdrücke die Konzentrationen des Anions und Kations berechnet. Das Löslichkeitsprodukt und die Löslichkeit ergeben sich direkt hieraus.

Im obigen wird die Methode angegeben, wenn die fragliche Elektrode als eine Elektrode zweiter Art geeicht worden ist, es ist indessen möglich, Löslichkeitsbestimmungen ohne diese Kenntnis auszuführen, wenn die Löslichkeit eines der Depolarisatoren bekannt ist. Als Beispiel dieser Art der Bestimmung ist die Elektrode:

$$Hg\,.\,Hg_2J_2\,Tl J\,.\,Tl^{\cdot}$$

unten beschrieben worden. Diese Elelektrode ist ebenfalls zur Bestimmung der Konzentration von Thalloionen bestimmt; ihr Wert, bei Berührung mit einer normalen Thalloionenlösung, ist von Spencer[1]) zu $+0{\cdot}4194$ Volt (norm. $H^{\cdot} = 0{\cdot}0$) ermittelt worden. Daher haben wir für diese Kette:

$$\varepsilon = 0{\cdot}4194 + 0{\cdot}0595 \log Tl^{\cdot} \quad \text{bei } 25^0$$

und:

$$\varepsilon = 0{\cdot}80 \quad + 0{\cdot}0297 \log Hg_2^{\cdot\cdot} \quad \text{bei } 25^0.$$

Folglich kann, wenn die Löslichkeit entweder von Merkurojodid oder von Thallojodid bekannt ist, die Löslichkeit des andern bestimmt werden. Die Löslichkeit von Merkurojodid ist von Sherrill[2]) bestimmt und zu $3\,.\,10^{-10}$ Mol pro Liter bei 25^0 gefunden worden.

In einer Lösung von Merkurojodid gilt die Beziehung:

$$(J')^2\,.\,Hg_2^{\cdot\cdot} = L,$$

wo J' und $Hg_2^{\cdot\cdot}$ die Konzentrationen der betreffenden Ionen und L das Löslichkeitsprodukt des Merkurojodids darstellen.

In einer gesättigten Merkurojodidlösung ist die Annahme vollständiger Dissociation wahrscheinlich statthaft, daher:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} = {}^1\!/_2\,J',$$

folglich:

$$Hg_2^{\cdot\cdot}\,.\,4\,Hg_2^{\cdot\cdot 2} = L$$

$$Hg_2^{\cdot\cdot} = \sqrt[3]{{}^1\!/_4\,L}.$$

Nach der obigen Annahme ist die Löslichkeit des Merkurojodids in Molen pro Liter gleich der Ionenkonzentration der Merkuroionen, daher:

$$(3\,.\,10^{-10})^3\,.\,4 = L$$

und:

$$(J')^2 = \frac{108\,.\,10^{-30}}{Hg_2^{\cdot\cdot}}.$$

Folglich wird die Konzentration der Jodionen in der Lösung bekannt, und da das Thallojodid in der gemessenen Lösung mit dem Merkurojodid im Gleichgewicht steht, so folgt, dass das Produkt der so erhaltenen Jodionenkonzentration und der mit der Elektrode dritter Art

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 3 (1911) und **80**, 1, 125 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 735 (1903).

ermittelten Thalloionenkonzentration das Löslichkeitsprodukt des Thallojodids liefert. Diese zweite Methode ist dem Einwand ausgesetzt, der am Anfang gegen die Methoden mit Elektroden erster und zweiter Art erhoben worden ist.

Experimentelles.

1. Eichung der Elektrode dritter Art zur Bestimmung der Thalloionenkonzentration.

Die Elektrode wurde durch Schütteln eines Gemisches von Merkurojodat und Thallojodat zusammen mit Quecksilber und einer Lösung von Thallonitrat bekannter Konzentration in einer verschlossenen Flasche bei 25° hergestellt. Nach der Sättigung der Lösungen mit den wenig löslichen Jodaten wurden die Einzelpotentialdifferenzen nach der Kompensationsmethode gemessen, wobei eine $^1/_{10}$-Normalkalomelelektrode als Vergleichseinzelpotentialdifferenz diente, und eine gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat zur Eliminierung des Flüssigkeitsberührungspotentials verwendet wurde. Der Wert der Kalomelelektrode wurde gleich + 0·3370 Volt (norm. $H^{\cdot} = 0$) gesetzt. Die Messungen der Potentialdifferenzen waren leicht auf 1·0 Millivolt reproduzierbar, und die Ketten waren mindestens 24 Stunden lang konstant. Der Wert der hypothetischen Einzelpotentialdifferenz für eine normale Lösung von Thalloionen, d. i. EP wurde aus den Ergebnissen mit Hilfe der Nernstschen Formel berechnet:

$$\varepsilon = EP + \frac{RT}{nF} \log_e Tl^{\cdot},$$

wobei ε die beobachtete Einzelpotentialdifferenz, n die Wertigkeit des betrachteten Ions ist, und die andern Symbole die gewöhnliche Bedeutung haben.

Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben, in der δ den Dissociationsgrad des Thallonitrats darstellt.

Tabelle 1.

Konz. von $TlNO_3$	δ	Konz. $Tl^{\cdot}$	E. K. gegen $^1/_{10}$-norm. Kalomel	Einzel-E. K.	EP
0·226-norm.	0·736	0·1663-norm.	0·3363 Volt	0·6733 Volt	0·7200 Volt
0·100 „	0·796	0·0796 „	0·3165 „	0·6535 „	0·7200 „
0·050 „	0·828	0·0414 „	0·3018 „	0·6387 „	0·7210 „
0·020 „	0·844	0·01688 „	0·2795 „	0·6165 „	0·7219 „
				Mittel	0·7207 Volt

Setzt man die bekannten Werte in den obigen Ausdruck ein, so

wird die Nernstsche Gleichung für diese besondere Kette zur Messung von Thalloionen:

$$\varepsilon = 0{\cdot}7207 + 0{\cdot}0595 \log Tl^{\cdot} \text{ bei } 25^{0}.$$

2. Eichung einer Elektrode zweiter Art zur Bestimmung der Konzentration von Jodationen. Die Elektrode wurde hergestellt, indem man in einer verschlossenen Flasche bei 25° Quecksilber, Merkurojodat und Lösungen bekannter Konzentration von Kaliumjodat schüttelte. Sobald die Lösungen gesättigt waren, wurden die Einzelpotentialdifferenzen wie oben beschrieben gemessen. Auch hier waren die Ketten 24 Stunden konstant, und die Potentialdifferenz war innerhalb eines Millivolts reproduzierbar. Der Wert der hypothetischen Einzelpotentialdifferenz für eine normale Lösung von Jodationen wurde aus den Ergebnissen mittels des Ausdrucks:

$$\varepsilon = EP - \frac{RT}{nF} \log_e (JO_3')$$

berechnet, wo die Symbole die übliche Bedeutung haben. Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben. Hierin bedeutet μ die äquivalente Leitfähigkeit der Jodatlösungen, wie sie von Walden[1]) gemessen worden ist, und δ den Dissociationsgrad der Kaliumjodatlösungen. Die Werte von δ wurden aus der äquivalenten Leitfähigkeit und der äquivalenten Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung erhalten, welch letztere Zahl aus dem Kohlrausch und Steinwehrschen Wert bei 18° berechnet und zu 114·63 gefunden wurde.

Tabelle 2.

Konz. von KJO_3	μ	δ	Konz. von JO_3	E. K. gegen $^1/_{10}$-norm. Kalomel	Einzel-E. K.	EP
0·0625-norm.	96·6	0·842	0·05262-norm.	0·1440 Volt	0·4810 Volt	0·4049 Volt
0·0312 „	100·8	0·879	0·02742 „	0·1587 „	0·4957 „	0·4028 „
0·0156 „	104·4	0·910	0·01419 „	0·1750 „	0·5120 „	0·4021 „
0·0078 „	107·4	0·936	0·00730 „	0·1940 „	0·5310 „	0·4039 „
0·0039 „	109·7	0·957	0·00373 „	0·2090 „	0·5460 „	0·4015 „
0·00195 „	111.5	0·972	0·00189 „	0·2260 „	0·5630 „	0·4010 „
0·00097 „	112·7	0·983	0·00095 „	0·2455 „	0·5825 „	0·4027 „
					Mittel	0·4027 Volt

Durch Einsetzen dieses Wertes in die Nernstsche Gleichung wird der Ausdruck $\varepsilon = 0{\cdot}4027 - 0{\cdot}0595 \log (JO_3')$ bei 25° erhalten, woraus die Konzentration der JO_3-Ionen berechnet werden kann, wenn der Wert von ε bekannt ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 49 (1888).

3. Bestimmung der Löslichkeit von Thallojodat mit Hilfe der Elektrode $Hg\,.\,Hg_2(JO_3)_2\,TlJO_3$. Gesättigte Lösungen wurden wie unter 1 beschrieben, durch Schütteln von Quecksilber, Merkurojodat und Thallojodat mit Wasser oder Lösungen von Thallonitrat annähernd bekannter Konzentration hergestellt. Die Einzelpotentialdifferenz wurde dann in jedem Falle gemessen, und hieraus wurden die Konzentrationen der JO_3'-Ionen und der Thalloionen in jeder Lösung berechnet. Dann ist, da

$$Tl^{\cdot}\,.\,(JO_3') = L,$$

wo L das Löslichkeitsprodukt bedeutet, und da in einer wässerigen Lösung, für die dieser Ausdruck ebenfalls gilt, $Tl^{\cdot} = JO_3'$

$$\sqrt{L} = Tl^{\cdot},$$

und da, wenn das Salz vollkommen dissociiert ist, die Löslichkeit von Thallojodat in Molen pro Liter gleich der Konzentration der Thalloionen in Grammionen pro Liter ist:

$$\sqrt{L} = S = \text{Löslichkeit}.$$

Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3.

E. K. gegen $^1/_{10}$-norm. Calomel	Einzel-E. K.	Konz. $Tl^{\cdot}$	Konz. JO_3'	L	S
0·2242	0·5612	0·00208	$2{\cdot}16\,.\,10^{-3}$	$4{\cdot}49\,.\,10^{-6}$	$2{\cdot}11\,.\,10^{-3}$
0·2816	0·6186	0·0193	$2{\cdot}36\,.\,10^{-3}$	$4{\cdot}55$ „	$2{\cdot}13$ „
0·2965	0·6335	0·0343	$1{\cdot}32\,.\,10^{-4}$	$4{\cdot}52$ „	$2{\cdot}12$ „
0·3088	0·6458	0·0553	$8{\cdot}23\,.\,10^{-5}$	$4{\cdot}55$ „	$2{\cdot}13$ „
0·3269	0·6639	0·1108	$4{\cdot}09\,.\,10^{-5}$	$4{\cdot}53$ „	$2{\cdot}12$ „
				Mittel $4{\cdot}53\,.\,10^{-6}$	$2{\cdot}12\,.\,10^{-3}$

Man sieht daher, dass die Löslichkeit von Thallojodat $2{\cdot}12\,.\,10^{-3}$ Mol pro Liter beträgt. Böttger[1]) findet für die Löslichkeit nach der Leitfähigkeitsmethode $1{\cdot}52\,.\,10^{-3}$ bei 19·95°. Seine Messungen[2]) wurden auch bei 20·10° ausgeführt. Wenn die Löslichkeit für diese Temperatur berechnet wird, erhält man $1{\cdot}55\,.\,10^{-3}$ Mole pro Liter. Dies deutet auf eine Löslichkeitszunahme von 13% pro Grad, und angenommen, dass sie bis 25° erhalten bleibt, so würde bei 25° eine Löslichkeit von $2{\cdot}60\,.\,10^{-3}$ zu erwarten sein. Zieht man die Unsicherheit dieser Berechnung und die wahrscheinliche Unsicherheit der Böttgerschen Werte bei 20·10°, von denen er keinen Gebrauch macht, in gebührende Rücksicht, so ist wahrscheinlich, dass der in diesen Versuchen erhaltene

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 603 (1903).

[2]) Loc. cit.

Wert $2{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$ als befriedigend angesehen werden kann und die Löslichkeit darstellt.

4. Löslichkeit von Thallojodid mittels der Elektrode $Hg \,.\, Hg_2J_2 \,TlJ$. Die Herstellung und Eichung dieser Elektrode ist von Spencer[1]) beschrieben worden. Bei der Bestimmung der Löslichkeit in diesem Falle ist diejenige des Merkurojodids als bekannt und zu $3 \cdot 10^{-10}$[2]) angenommen worden. Es wurde eine Reihe gesättigter Lösungen von Merkurojodid und Thallojodid in Lösungen von Thallosalzen hergestellt und deren Einzelpotentialdifferenzen auf die übliche Weise gemessen. Aus diesen Werten wurden die Konzentrationen der Merkuro-, Jod- und Thalloionen, wie in der Einleitung angegeben, berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4.

Lösung des benutzten Thallosalzes	Einzel-E. K.	Konz. $Hg_2^{\cdot\cdot}$	Konz. J'	Konz. $Tl^{\cdot}$	log S
Nitrat	0·3855	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-14}$	$3{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}094 \cdot 10^{-1}$	$\bar{4}{\cdot}242$
„	0·3710	$3{\cdot}60 \cdot 10^{-15}$	$5{\cdot}48 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}589 \cdot 10^{-1}$	$\bar{4}{\cdot}219$
„	0·3590	$1{\cdot}42 \cdot 10^{-15}$	$8{\cdot}71 \cdot 10^{-7}$	$8{\cdot}89 \cdot 10^{-2}$	$\bar{4}{\cdot}199$
„	0·3435	$4{\cdot}27 \cdot 10^{-16}$	$2{\cdot}53 \cdot 10^{-6}$	5·11 „	$\bar{4}{\cdot}204$
Carbonat	0·3310	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-16}$	$8{\cdot}17 \cdot 10^{-6}$	5·22 „	$\bar{4}{\cdot}315$
„	0·3242	$9{\cdot}55 \cdot 10^{-17}$	$1{\cdot}06 \cdot 10^{-5}$	4·02 „	$\bar{4}{\cdot}317$
Sulfat	0·3405	$3{\cdot}67 \cdot 10^{-16}$	$5{\cdot}42 \cdot 10^{-6}$	5·04 „	$\bar{4}{\cdot}217$
„	0·3144	$4{\cdot}47 \cdot 10^{-17}$	$1{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$	1·72 „	$\bar{4}{\cdot}213$
Chlorid	0·3095	$3{\cdot}84 \cdot 10^{-17}$	$1{\cdot}68 \cdot 10^{-5}$	1·91 „	$\bar{4}{\cdot}277$
				Mittel	$\bar{4}{\cdot}244$

Aus dem Mittelwert dieser Bestimmungen ergibt sich die Löslichkeit von Thallojodid bei 25° zu $1{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Liter.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 3, 360 und **80**, 125 (1912).
[2]) Sherrill, loc. cit.

Bedford College, University of London.
20. Juni 1912.

Physikalisch-chemische Eigenschaften der Schwefelhydrosole.

Von

Sven Odén.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 7. 12.)

Das Studium der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide, sowie besonders der Veränderung dieser Eigenschaften durch Menge und Grösse der kolloiden Teilchen, wird im allgemeinen durch zwei Faktoren erschwert. Erstens gelingt es nur selten, Sole von etwas beträchtlicherer Konzentration der dispersen Phase herzustellen, so dass die betreffende Eigenschaft gegen die des Dispersionsmittels nur sehr wenig verschieden wird, zweitens zeigen Sole verschiedenen Alters, sowie verschiedener Herstellungen oft verschiedene Eigenschaften, oder die einmal hergestellten Sole zeigen sich sehr empfindlich gegen Einflüsse verschiedener Art, wodurch die Resultate verschiedener Beobachtungsreihen ungleich werden.

Da die Hydrosole des Schwefels diesem Übelstand nur in geringem Masse unterliegen, und da mir durch meine Studien über die fraktionierte Koagulation reichhaltiges Material zur Verfügung stand, habe ich eine ziemlich ausführliche Untersuchung der Eigenschaften dieser Sole vorgenommen, zumal in dieser Hinsicht sehr wenige ausführlichere Untersuchungen gut definierter kolloider Systeme existieren.

Die Konzentration der Sole lässt sich, wenn man für gute Reinigung sorgt, sehr leicht bis auf 50—60 g Schwefel pro 100 ccm Sol steigern, und, wenn es darauf ankommt, lassen sich auch Sole von noch grösserer Konzentration darstellen. Die Haltbarkeit ist auch besonders gut, und die zeitlichen Veränderungen für in Frage kommende Zeiträume sind sehr klein und für die hier betrachteten Fälle zu vernachlässigen.

Als Gegenstand der Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide in ihrer Abhängigkeit von Konzentration und Dispersitätsgrad sind die Schwefelhydrosole somit besonders geeignet.

Auch für das ausführlichere Studium der Einwirkungen von

Elektrolyten, der Temperatureinflüsse auf diese Gleichgewichte, die chemischen Wirkungen der Sole usw. bieten die Schwefelhydrosole ein vortreffliches Untersuchungsmaterial[1]). Für die Resultate dieser Untersuchungen, sowie die Darstellungsmethoden der Schwefelhydrosole usw. soll in einer gegen Ende dieses Jahres erscheinenden Monographie ausführlich berichtet werden. An dieser Stelle möge nur als allgemeine Einleitung eine kurze Besprechung der meist hervortretenden allgemeinen Verhältnisse der Schwefelhydrosole Erwähnung finden.

Über die Methoden zur Darstellung der Sole verschiedener Teilchengrösse wurde in der Abhandlung: „Fraktionierte Koagulation"[2]) ausführlich berichtet; sämtliche hier benutzten Sole sind nach der dort angegebenen Methode dargestellt.

1. Allgemeines.

Die Hydrosole mit amikroskopischen Teilchen stellen im verdünnten Zustande klare, gelbe Flüssigkeiten dar, welche bei wachsendem Schwefelgehalt von öliger bis honigartiger Konsistenz sind. Wenn sie genügend von Elektrolyten befreit sind, können sie einfach auf dem Wasserbade konzentriert, ja sogar im Probiergläschen direkt mit der Flamme gekocht werden, ohne einer Zerstörung anheim zu fallen. Beim Abkühlen zum Gefrieren des Dispersionsmittels bilden diese Sole harte, feste, eisähnliche Massen von gelblicher Farbe, welche scharf schmelzen. Sind dagegen Elektrolyte[2]) in kleineren Mengen vorhanden, so lassen sich die Sole nur unter Verwendung von Vakuum kochen, und bilden beim Gefrieren schneeähnliche, weisse Massen, welche auch jetzt ziemlich scharf schmelzen. Beim Vorhandensein grösserer Elektrolytmengen schliesslich werden die Sole beim Erhitzen zerstört, beim Abkühlen tritt in wenigen konzentrierten Solen (bis auf ca. 25 %) eine Koagulation im Zusammenhang mit einer Entstehung von Flocken und Entmischung der Flüssigkeit in zwei Schichten auf, bei den konzentrierteren gelatiniert die ganze Masse, welche jedoch durch Zerreibung mit dem Glasstabe und Schütteln in den meisten Fällen sich in einen halbfesten, flockigen Bodensatz und ein flüssiges Sol entmischen lässt. Dieser Bodensatz hat eine salbenartige butterähnliche Konsistenz und

---

[1]) Die ersten Untersuchungen über den kolloiden Schwefel von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus wurden von Prof. Dr. The Svedberg begonnen, Koll.-Zeitschr. 4, 49—54 (1909). Die von ihm geplanten Fortsetzungen dieser Arbeiten hat er gütigst mir übertragen, wofür ich ihm auch hier meinen aufrichtigsten Dank aussprechen möchte.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 682—707 (1912), speziell S. 688—692.

wird beim Abkühlen immer zäher und härter, etwa wie Wachs, zeigt aber keinen bestimmten Gefrierpunkt. Falls die vorhandenen Elektrolyte zu den intensiver wirkenden gehören (z. B. *KCl*), besitzt der koagulierte Bodensatz eine festere Konsistenz und eine weisse Farbe etwa wie frischer Käse. Die Sole mit grösseren Teilchen zeigen ein mehr milchiges Aussehen als die amikroskopischen, gelatinieren leichter und sind gegen Erhitzungen weniger beständig, verhalten sich aber hauptsächlich wie die anderen.

Sämtliche Zustandsänderungen beim Abkühlen sind reversibel, so dass beim Auftauen die früheren Sole wiedergewonnen werden.

Die beim Kochen unter Vorhandensein von Elektrolyten auftretenden Zerstörungen sind jedoch nicht reversibel. Diese Zerstörungen treffen in den meisten Fällen anfangs nicht die ganze vorhandene kolloide Schwefelmenge, sondern es scheiden sich trübe Bildungen weichen Schwefels aus, oder es treten kleine tropfflüssige Schwefelteilchen in dem Sol auf. Diese lassen sich durch Zentrifugieren leicht entfernen, wodurch wieder ein reines Sol erhalten wird; oft wird jedoch durch dieses Kochen der Dispersitätsgrad der Sole vermindert.

Bekanntlich wurden bei der Systematik der Kolloide zwei Klassen, die hydrophilen und die hydrophoben[1]), unterschieden, welche später von Wo. Ostwald[2]) als Emulsoide und Suspensoide bezeichnet wurden, wobei für die erstere die flüssige, für die letztere die feste Natur der dispersen Phase als charakteristisch angesehen wurde. Da wir jedoch bis jetzt kein Mittel besitzen, um die flüssige oder feste Natur von solchen kleinen Teilchen, wie sie in den kolloiden Lösungen vorliegen, festzustellen, hat man sich mit allgemeinen Eigenschaften der Sole begnügen müssen, um sie in eine dieser Klassen einzuordnen.

Fragt man sich nach der Stellung der Schwefelhydrosole in dieser Hinsicht, so zeigen dieselben eine Mittelstellung je nach der Eigenschaft, auf die das Hauptgewicht gelegt wird. Am nächsten schliessen sie sich vielleicht an die Emulsoide an; so bezüglich der Reversibilität bei der Salzfällung, der Beständigkeit gegen Gefrieren, der ziemlich hohen inneren Reibung. Schliesslich scheint die Annahme flüssiger Natur der dispersen Phase durch das Verhalten der Sole beim Erhitzen erhärtet zu sein. Wird nämlich das Sol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, somit weit über den Schmelzpunkt des Schwefels hinaus, so tritt bei keiner Temperatur eine scharfe Veränderung des Sols hervor, sondern die Farbe geht nur sehr allmählich in eine dunklere

[1]) J. Perrin, Journ. Chim. Phys. **3**, 50 (1905).

[2]) Koll. Zeitschr. **1**, 291—300, 331—341 (1907).

Nuance über, was damit zusammenhängt, dass der flüssige Schwefel beim Erwärmen anfängt, dunkler zu werden. Würde die disperse Phase aus festen Schwefelteilchen bestehen, so sollte man vermuten, dass bei einer bestimmten Temperatur die Schmelzung einträte, was sich durch eine Veränderung des Sols kundgeben würde. Dass sich Schwefel auch in grösseren Massen leicht bei gewöhnlicher Temperatur im flüssigen, unterkühlten Zustande erhalten lässt, geht aus J. Fritzsches[1]) Versuchen deutlich hervor, sowie auch aus den Untersuchungen von M. Toepler[2]).

Wenn somit die flüssige Natur der dispersen Phase wahrscheinlich ist, zeigen die Schwefelhydrosole doch viele Eigenschaften, welche für Suspensoide als charakteristisch angesehen werden.

So deutet die völlige Unabhängigkeit der Oberflächenspannung von den dispersen Schwefelteilchen die leichte Koagulierbarkeit gegen Spuren gewisser Salze, so z. B. von $BaCl_2$, schon bei 0·002 Normalität, die relativ kleine Temperaturvariation der inneren Reibung, falls keine Koagulation eintrifft, u. a. auf eine suspensoide Natur hin.

Da somit diese Schwefelhydrosole, je mehr Gewicht auf die eine oder die andere Eigenschaft gelegt wird, welche für die emulsoide oder suspensoide Natur als charakteristisch angesehen wird, der einen oder anderen zugezählt werden kann, scheint dies darauf hinzudeuten, dass das strenge Auseinanderhalten der emulsoiden oder suspensoiden Eigenschaften in manchen Fällen ziemlich schwer aufrecht zu halten ist[3]).

---

[1]) Pogg. Ann. **42**, 453—458 (1837).

[2]) Wied. Ann. **47**, 169—174 (1892).

[3]) Es würde zu weit führen, in diesem Aufsatz auf diese Frage näher einzugehen. Dass vom theoretischen Standpunkte aus eine Trennung in Systeme mit flüssigen und Systeme mit festen Teilchen sich durchführen liesse, scheint ja möglich; mit Abnahme der Teilchen nach molekularen Dimensionen hin verschwindet ja der Gegensatz zwischen fest und flüssig mehr und mehr. Da jedoch bis jetzt keine Mittel vorliegen, um zu entscheiden, ob solche kleine Teilchen, wie sie bei den Kolloiden in Frage kommen, flüssiger oder fester Natur sind, so scheint diese Einteilung für praktische Zwecke schwer durchführbar zu sein. Es bleibt zurzeit nur übrig, auf emulsoide oder suspensoide Eigenschaften des Totalsystems zurückzugreifen.

Ganz abgesehen von der theoretischen Begründung, kann man ja die Zweckmässigkeit eines Klassifikationsprinzips danach beurteilen, wie sich das vorhandene experimentelle Material in das Schema hineinpassen lässt. In dem Masse, wie sich Systeme, wie hier die Schwefelsole, je nach der untersuchten Eigenschaft der einen oder anderen Klasse zuordnen lassen, scheinen die praktischen Vorteile dieser Einteilung kaum länger von Nutzen zu sein.

2. Dichte.

Die Dichte der Schwefelhydrosole wurde durch Wägungen bestimmter Volumina im Pyknometer ausgeführt und beziehen sich alle auf 16°. Das scheinbare, mit Messinggewichten gewogene Gewicht des Wassers, wenn das Pyknometer bei 16° mit reinem, luftfreiem Wasser gefüllt war, betrug 26·4120 g, und da bei 16° das Volumen eines scheinbaren Grammes Wasser 1·0021 ccm ist, erhält man das Volumen V des Pyknometers bei derselben Temperatur zu 26·4675 ccm.

Die Füllung des Pyknometers wurde stets bei unter 16° liegender Temperatur ausgeführt und dann das Pyknometer in ein Wasserbad von 16° eingeführt und die herausfliessende Flüssigkeit entfernt. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen gibt folgende Tabelle Auskunft.

Die verwendeten Bezeichnungen sind:

A = Schwefel in Gramm, pro 100 ccm des untersuchten Sols,
B = Chlornatrium in Gramm, pro 100 ccm des untersuchten Sols,
G = scheinbares Gewicht von V ccm des Sols bei 16°,
q = Gewichtskorrektion für den Luftauftrieb nach der Tabelle von Kohlrausch[1]),
$E = G + q$ = Gewicht von V ccm des Sols bei 16°,
d_{Sol} = Dichte des Sols bei 16° $= E/V$,
$d_{Disp.}$ = Dichte des Dispersionsmittels, nach den Bestimmungen von G. T. Gerlach[2]), auf 16° korrigiert,

$$K = \frac{d_{Sol} - d_{Disp.}}{A}.$$

Tabelle 1.

Dichte (d_{Sol}) amikroskopischer Schwefelhydrosole verschiedener Konzentration (A).

A	45·00	33·75	25·31	18·98	14·23	10·67	6·40	3·20	1·07	0·53	0
B	3·3	2·5	1·88	1·41	1·05	0·79	0·47	0·24	0·08	0·04	0
G	32·7942	31·2227	30·0351	29·1496	28·4935	27·9883	27·3650	26·8995	26·5832	26·5033	26·4120
q	0·0269	0·0270	0·0273	0·0275	0·0277	0·0280	0·0279	0·0280	0·0279	0·0280	0·0280
E	32·8211	31·2497	30·0624	29·1771	28·5212	28·0163	27·3929	26·9275	26.6111	26·5313	26·4400
d_{Sol}	1·2401	1·1807	1·1358	1·1024	1·0776	1·0585	1·0350	1·0174	1·0055	1·0024	0·99896
$d_{Disp.}$	1·0236	1·0180	1·0135	1·0100	1·0076	1·0052	1·0026	1·0008	0·9996	0·9993	—
$d_{Sol} - d_{Disp.}$	0·2165	0·1627	0·1223	0·0924	0·0700	0·0533	0·0324	0·0166	0·0059	0·0031	—
$K \cdot 10^3$	4·81	4·82	4·83	4·87	4·92	4·99	5·06	5·19	5·51	5·85	—

Tabelle 2.

Dichte (d_{Sol}) submikroskopischer Schwefelhydrosole verschiedener Konzentration (A).

A	10·65	8·00	3·00	1·00	0
B	0·10	0·08	0·03	0·01	0
G	27·7672	27·4481	26·8151	26·5523	26·4120

[1]) Lehrb. d. prakt. Physik, 10. Aufl. (Leipzig u. Berlin 1905), S. 613.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 8, 281 (1869).

Tabelle 2 (Fortsetzung).

q	0·0280	0·0279	0·0278	0·0279	0·0280
E	27·7952	27·4760	26·8429	26·5802	26·4400
d_{Sol}	1·0501	1·0381	1·0142	1·0143	0·99896
$d_{\text{Disp.}}$	0·9998	0·9996	0·9992	0·9992	0·9989
$d_{\text{Sol}} - d_{\text{Disp.}}$	0·0503	0·0385	0·0150	0·0053	—
$K \cdot 10^3$	4·72	4·81	5·00	5·30	—

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 1, wo als Ordinate $(d_{\text{Sol}} - d_{\text{Disp.}})$, als Abszisse die Konzentration des Sols aufgeführt sind, geht hervor, dass die Dichte im grossen und ganzen proportional dem Schwefelgehalt wächst, und dass sich die Dichte des Sols durch eine Formel:

$$d_{\text{Sol}} = d_{\text{Disp.}} + KA$$

mit ziemlicher Genauigkeit ausdrücken lässt, in der A die Schwefelkonzentration des Sols und K eine Konstante bedeutet. Berechnet man aber, wie es in der letzten Kolumne der Tabelle geschehen ist, den Wert von K, so ergibt sich mit Steigerung der Konzentration eine kontinuierliche Abnahme desselben, bei den amikroskopischen von $5{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$ bis $4{\cdot}99 \cdot 10^{-3}$ für eine Konzentrationszunahme von ca. 10 %, bei den submikroskopischen dagegen von $5{\cdot}30 \cdot 10^{-3}$ bis $4{\cdot}72 \cdot 10^{-3}$ für ungefähr dieselbe Konzentrationszunahme. Bei weiterer Steigerung der Schwefelkonzentration nimmt K fortwährend ab, jedoch weniger schnell als am Anfang. Die Folge davon ist, dass die Kurve einen gegen die Konzentrationsachse schwach konkaven Verlauf hat.

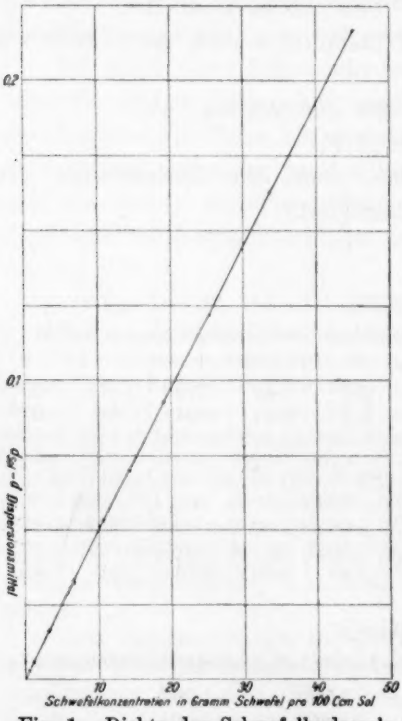


Fig. 1. Dichte der Schwefelhydrosole.

In Anbetracht dieser Veränderlichkeit von K scheint es ziemlich wertlos, aus der Dichte unter Annahme einer Additivität des spezifischen Volumens der Sole das spezifische Gewicht der dispergierten Schwefelteilchen zu berechnen, um daraus etwaige Schlüsse auf die

Natur des Schwefels zu ziehen. Nimmt man den mittleren Wert für $K = 0{\cdot}004836$, so erhält man den Wert 1·922 für das spezifische Gewicht des Schwefels, während der Koeffizient 0·0055 den Wert 2·02 gibt. Sichere Werte für das spezifische Gewicht des flüssigen Schwefels liegen nicht vor, doch stehen diese Zahlen in keinem Widerspruch zu der Annahme, dass flüssiger Schwefel hier vorliegt[1]). Über die Ursache, weshalb bei grösserer Schwefelkonzentration die Dichtezunahme für eine gleiche Zunahme des Schwefelgehalts immer kleiner wird, ob es sich um eine Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel oder um eine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen handelt, lässt sich nicht sagen.

3. Thermischer Ausdehnungskoeffizient.

Über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten gut definierter Sole liegen meines Wissens keine Untersuchungen vor, und es war daher von ziemlich grossem Interesse, das Schwefelhydrosol in dieser Hinsicht zu untersuchen. Speziell schien eine Untersuchung, ob die Koagulation des Sols mit einer Volumenveränderung verbunden ist oder nicht, eine gewisse Bedeutung zu besitzen.

Zur Untersuchung wurde ein amikroskopisches Sol vom Gehalt 16·8 g Schwefel, 1·55 g *NaCl* pro 100 ccm Sol verwendet. Oberhalb 20° war dieses System durchsichtig und klar und zeigte keine Anzeichen zur Koagulation, während sich unterhalb dieser Temperatur das Koagulum auszuscheiden begann. Die hauptsächlichste Koagulation erfolgte im Temperaturgebiet 20 — 15°, aber noch bei 10° bleiben geringe Schwefelmengen im Solzustand zurück.

Die Ausführung der Messungen wurde in einem Dilatometer von Birnentypus vorgenommen. Betreffs der näheren Einzelheiten der Ausführung, Kalibrierung des Gefässes, Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases usw., muss auf Ostwald-Luthers physiko-chemische Messungen[2]) verwiesen werden; Korrektionen für den herausragenden

---

[1]) So würde unter Benutzung des Wertes 1·8026 der flüssige Schwefel (Kopp) und unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten nach Toepler 0·000 43 der unterkühlte Schwefel bei 16° eine Dichte von 1·90 haben, während der Osannsche Wert 1·927 eine Dichte 2·03 ergibt. Literaturangaben über die Bestimmungen des spezifischen Gewichts des Schwefels in Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorgan. Chemie, 7. Aufl., Heidelberg 1907, I, S. 370.

Dass K bei den submikroskopischen Solen etwas kleinere Werte als bei amikroskopischen besitzt, dürfte richtigst als aus Ungenauigkeiten der Analysen herrührend zu betrachten sein.

[2]) 3. Aufl. (Leipzig 1910) S. 202 f.

Faden des Dilatometers sind jedoch nicht angebracht worden. In Tabelle 3 sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle 3.

Thermische Ausdehnung eines amikroskopischen Schwefelhydrosols.

Temperatur	Höhe der Flüssigkeit im Kapillare in Skalenteilen gerechnet	Flüssigkeitsvolumen der Kapillare	Korrigiertes Volumen des Gefässes bis zum Skalenteile 0 der Kapillare	Wahres Volumen des Sols	Volumenabnahme Δ
25·00°	10·01	0·1702	52·1215	52·2917	0·1790
24·90	9·99	0·1698	52·1213	52·2911	0·1784
24·00	9·22	0·1568	52·1204	52·2772	0·1645
22·00	7·62	0·1266	52·1180	52·2446	0·1319
20·00	6·17	0·1049	52·1156	52·2205	0·1078
19·00	5·50	0·0935	52·1144	52·2079	0·0952
18·00	4·81	0·0818	52·1132	52·1950	0·0823
16·95	4·14	0·0704	52·1119	52·1823	0·0696
16·00	3·57	0·0607	52·1106	52·1713	0·0586
15·00	3·01	0·0511	52·1095	52·1606	0·0479
14·00	2·41	0·0410	52·1083	52·1493	0·0376
13·00	1·90	0·0323	52·1071	52·1394	0·0267
12·00	1·40	0·0238	52·1059	52·1297	0·0170
11·00	0·99	0·0169	52·1046	52·1215	0·0088
10·00	0·54	0·0092	52·1035	52·1127	—

Alle Volumenangaben sind in ccm, das Volumen des Dilatometergefässes wurde bei 10° auf 52·1035 ccm bestimmt. Ein Skalenteil der Kapillare entspricht einem Volumen von 0·0170 ccm.

Es wurde auch die Volumenzunahme bei nachfolgender Erhitzung bestimmt, wobei das Flüssigkeitsniveau sich ohne Hysteresis auf dieselben Skalenteile der Kapillare einstellte; in Fällen, wo kleine Verschiedenheiten bemerkbar waren, wurden in obenstehender Tabelle die Mittelwerte benutzt.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient für das Temperaturintervall 10—25° lässt sich nach diesen Angaben zu:

$$\gamma = \frac{0{\cdot}1790}{15 \times 52{\cdot}1127} = 0{\cdot}000229\,.$$

berechnen.

In Fig. 2 ist die Volumenzunahme der Flüssigkeit für verschiedene Temperaturen graphisch wiedergegeben, und zum Vergleich die entsprechende Kurve reinen Wassers aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Volumenänderung kontinuierlich verläuft, ohne von der zwischen 20—15° eintreffenden starken Koagulation beeinflusst zu werden.

Die Kurve zeigt gegenüber der des Wassers einen mehr flacheren Verlauf, eine allgemeine Erscheinung, wenn das Wasser mit fremden Stoffen irgendwelcher Art versetzt ist.

Da das Sol geringe Salzmengen enthält, scheint es angemessen, die Ausdehnung mit derjenigen einer *NaCl*-Lösung zu vergleichen. Nach den Angaben von Gerlach u. a.[1]) beträgt der Ausdehnungskoeffizient des Dispersionsmittels 0·00020. Nimmt man an, dass der Ausdehnungskoeffizient sich additiv aus dem Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten nach Volumenprozenten jedes Bestandteils berechnen lässt, und benutzt man den von M. Toepler[2]) bestimmten Ausdehnungskoeffizienten 0·00043 des Schwefels, so erhält man für das Sol den berechneten Wert, den Ausdehnungskoeffizienten 0·00022, was in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Werte 0·00023 steht. Die ausgeführten Messungen sind weder genau, noch ausführlich genug, um über die Richtigkeit eines solchen additiven Verhaltens zu entscheiden; sie zeigen aber an, dass das Schwefelhydrosol keine abnormen Volumenveränderungen aufweist, und, was besonders wichtig erscheint, dass die reversible Koagulation keine Volumenänderung mit sich bringt.

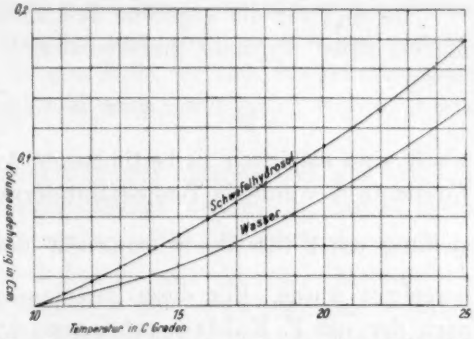


Fig. 2. Thermische Ausdehnung eines Schwefelhydrosols (8·4 Vol.-% Schwefel).

4. Innere Reibung[3]).

Zur Bestimmung der inneren Reibung der Schwefelhydrosole wurde die relative Methode, und zwar nach der Ausführung, wie sie in Ostwald-Luthers Physiko-Chemischen Messungen angegeben ist, durch Vergleich der Ausflusszeit eines bestimmten Volumens der betreffenden Flüssigkeit durch ein Kapillarrohr mit der des Wassers benutzt.

Bezeichnet η die innere Reibung in absoluten Einheiten, τ die Ausflusszeit in Sekunden, d das spezifische Gewicht des Sols und η_{H_2O}, τ_{H_2O}, d_{H_2O} die entsprechenden Grössen bei Wasser, so gilt die Relation:

[1]) Aus der Zusammenstellung in Kohlrauschs Lehrbuch d. prakt. Physik (10. Aufl., 1905) S. 615, durch Interpolation bestimmt.

[2]) Wied. Ann. 47, 169—174 (1892).

[3]) Versuche über die innere Reibung der Schwefelhydrosole wurden von Prof. Svedberg gemacht, ohne je publiziert zu werden. Vorliegende Versuche wurden im Anschluss an diese Arbeiten ausgeführt.

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{\tau}{\tau_{H_2O}} \cdot \frac{d}{d_{H_2O}} \quad \text{oder:} \quad \eta = \frac{\eta_{H_2O}}{\tau_{H_2O}} \cdot \tau \frac{d}{d_{H_2O}}.$$

Da η_{H_2O} für die gegebene Temperatur konstant und τ_{H_2O} eine für die benutzten Apparate charakteristische Konstante ist, erhält man:

$$\eta = K \cdot \tau \cdot \frac{d}{d_{H_2O}},$$

wo K eine empirisch zu bestimmende Apparatkonstante bedeutet. Diese Konstante K wurde in Temperaturintervallen von 5 bis 40° durch Feststellung von τ für Wasser empirisch bestimmt, wonach $K = \frac{\eta_{H_2O}}{\tau_{H_2O}} \cdot \frac{1}{1}$ berechnet wurde. Für diese Berechnung wurden die Werte von η_{H_2O} nach der von F. Kohlrausch[1]) gemachten Zusammenstellung benutzt. Die verwendete Flüssigkeitsmenge war stets 8 ccm. Die Konstante zeigte für das fragliche Temperaturintervall nur kleine Schwankungen und wurde auf 5·51 bestimmt. Dieser Wert kann als auf $< 2\%$ richtig angesehen werden, ist ja aber von der absoluten Bestimmung von η_{H_2O} abhängig. Da diese für Wasser kaum völlig festgestellt ist, habe ich in der Tabelle 22 nach Kohlrausch die zur Bestimmung von K benutzten Werte derselben angegeben.

Die Konstante zeigt eine kleine Abnahme bei höheren Temperaturen[2]), da indessen diese Abnahme die Versuchsfehler der Messungen nicht übersteigt, habe ich stets von dem Werte 5·51 Gebrauch gemacht.

Das Verhältnis $\frac{d}{d_{H_2O}}$ wurde bei 16° bestimmt und sollte streng genommen für jede Temperatur korrigiert werden, da aber die Ausdehnung der Sole und die des Wassers nur unbedeutend voneinander abweichen, habe ich diese Korrektion wegfallen lassen[3]).

Bezüglich der Ausführung der Messungen, sowie anderer Einzelheiten sei auf das erwähnte Handbuch von Ostwald-Luther[4]), sowie auf Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik[5]) verwiesen. Besonders bei den submikroskopischen Solen treten leicht Verengungen der Kapillare durch Häutchenbildungen, Schwefelbelage usw. ein, wodurch falsche Werte erhalten werden. Der Apparat wurde daher zwischen den einzelnen Versuchsreihen sorgfältig gereinigt, was am besten durch

[1]) Lehrbuch d. prakt. Physik, 10. Aufl. (Leipzig und Berlin 1905), S. 629.

[2]) Darauf bedingt, dass bei der Berechnung von K keine Rücksicht auf die Änderung von d_{H_2O} bei Temperaturzunahme genommen wurde.

[3]) Vgl. S. 716.

[4]) Physiko-Chemische Messungen (3. Aufl. Leipzig 1910), S. 230—233.

[5]) 10. Aufl. (Leipzig und Berlin 1905) S. 244—246.

Verwendung von warmem Alkohol zusammen mit Quecksilber, durch nachherige Durchspülung mit konzentrierter Salpetersäure und dann mit reinem Wasser bewerkstelligt wird. Durch Bestimmen der Durchflusszeit für reines Wasser überzeugt man sich, ob sich der Apparat in gutem Stand befindet. Nur in dem Falle, wo sich die Durchflusszeit für Wasser vor und nach einer Beobachtungsserie gleich erwies, wurde dieselbe als richtig betrachtet.

Ehe ich auf die Hauptuntersuchungen eingehe, soll der Einfluss von Chlornatrium, das in so kleinen Mengen zugegen ist, dass es keine Koagulation hervorruft, erwähnt werden. Die Untersuchung wurde so ausgeführt, dass ein Sol von bekanntem Schwefel- und Chlornatriumgehalt einerseits mit Wasser, anderseits mit *NaCl*-Lösungen verdünnt wurde, so dass Sole mit gleichem Schwefelgehalt, 5 g pro 100 ccm, und variierendem *NaCl*-Gehalt erzielt wurden. Die innere Reibung derselben wurde dann bei 25° gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

NaCl-Gehalt in Gramm pro 100 ccm	η_{Sol} beobachtet	η Dispersionsmittel	η_{Sol} korrigierter Wert
1·00	$1002 \cdot 10^{-5}$	$905 \cdot 10^{-5}$	$994 \cdot 10^{-5}$
0·90	$998 \cdot 10^{-5}$	$902 \cdot 10^{-5}$	$991 \cdot 10^{-5}$
0·72	$997 \cdot 10^{-5}$	$900 \cdot 10^{-5}$	$991 \cdot 10^{-5}$

Die Versuche ergaben somit, dass durch Abnahme des Salzgehalts eine sehr unbedeutende Verminderung der inneren Reibung eintritt. Durch Vergleich mit der Abnahme der inneren Reibung von wässerigen *NaCl*-Lösungen, $\eta_{Disp.}$, ergibt sich, dass die Abnahme hier fast dieselbe ist, was darauf hindeutet, dass die Änderung der inneren Reibung durch Salzzusatz in Fällen, wo keine Koagulation stattfindet, nur auf das Dispersionsmittel einwirkt. Wenn auch die Versuchsresultate der Ungenauigkeit der Messungen wegen nicht gestatten, mit Sicherheit zu sagen, dass die Veränderung sich als rein additiv betrachten lässt, so zeigen sie doch an, dass eine Korrektion der gemessenen η-Werte auf den Salzgehalt Null durch einfache Subtraktion der durch Salz hervorgerufenen Änderung der Viskosität des Dispersionsmittels zu keinerlei ausser den Versuchsfehlern liegenden Irrtümern führen kann. Eine solche Korrektion der Beobachtungsresultate auf den Salzgehalt Null ist auch in den folgenden Tabellen vorgenommen worden, um die Resultate einzelner Messungsreihen miteinander strenger vergleichbar zu machen.

Für diese Korrektion sind die von R. Hosking[1]) gemessenen Vis-

[1]) Viscosity of Solutions, Phil. Mag. [5] **49**, 274—286 (1900).

kositätsveränderungen des Wassers durch Zusatz von Chlornatrium benutzt worden.

Setzt man dagegen grössere Salzmengen hinzu, so treten Koagulationserscheinungen auf, und die innere Reibung steigt beträchtlich. Es scheint sich hier vornehmlich um Beziehungen zwischen den kolloiden Teilchen oder Aggregaten derselben zu handeln, was später des nähern erörtert werden soll, so dass die hier auftretende grosse Reibungserhöhung als sekundär zu betrachten ist, während die zugesetzten Salzmengen primär bei dem Dispersionsmittel nur eine geringe Reibungserhöhung hervorrufen. Auch in diesem Falle sind daher die Reibungswerte entsprechend korrigiert, um bei der Besprechung der Versuchsresultate die Werte miteinander leichter vergleichbar zu machen.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen 5 bis 21 zusammengestellt, deren nähere Besprechung, sowie graphische Reproduktion im Anschluss daran folgen wird.

Bei der graphischen Behandlung, sowie bei der Berechnung der Fluidität $\frac{1}{\eta}$ liegt stets der korrigierte Wert der inneren Reibung, somit beim $NaCl$-Gehalt $= 0$, zugrunde.

Sowohl η als $\frac{1}{\eta}$ sind im absoluten Masse angeführt.

Tabelle 5.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·25—0·20) vom Gehalt 48·28 g *S*, 3·06 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}2563.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
40°	522·5	0·03617	0·03582	27·92	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
30	615·5	0·04260	0·04222	23·68	„ „ „ „ „
25	652·0	0·04513	0·04477	22·34	„ „ „ „ „
20	768·8	0·05322	0·05283	18·93	Beginnende Trübung
18	931·4	0·06447	0·06405	15·61	Deutliche Koagulation
16	1322·2	0·09152	0·09109	10·98	Die Flüssigkeit dickmilchig

Tabelle 6.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·25—0·20) vom Gehalt 30·72 g *S*, 1·95 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}1638.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
40°	262·5	0·01683	0·01663	60·13	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
30	314·4	0·02016	0·01996	50·10	„ „ „ „ „

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
25°	345·2	0·02214	0·02195	45·56	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
20	384·1	0·02463	0·02442	40·95	„ „ „ „ „
16	419·0	0·02687	0·02663	37·55	„ „ „ „ „
15	435·5	0·02793	0·02769	36·11	Beginnende Trübung
10	546·6	0·03505	0·03480	28·74	Milchig trübe, deutliche Koagulation
8	653·8	0·04193	0·04067	24·59	„ „ Flockenbildung
5	1826·5	0·11712	0·11683	8·56	Starke Flockenbildung
4	—	—	∞	0	Die Masse erstarrt

Tabelle 7.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·25—0·20) vom Gehalt 24·14 g *S*, 1·53 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}1289.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
40°	221·4	0·01346	0·01332	75·07	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
30	261·2	0·01586	0·01571	63·65	„ „ „ „ „
25	293·5	0·01784	0·01769	56·53	„ „ „ „ „
20	334·6	0·02034	0·02019	49·53	„ „ „ „ „
16	365·9	0·02224	0·02205	45·35	„ „ „ „ „
15	374·5	0·02276	0·02257	44·31	„ „ „ „ „
10	424·1	0·02578	0·02558	38·98	Beginnende Trübung
5	534·7	0·03250	0·03227	30·99	Milchig trübe

Tabelle 8.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·25—0·20) vom Gehalt 15·36 g *S*, 0·975 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0823.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
40°	169·6	0·01011	0·01002	99·80	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
30	201·3	0·01200	0·01192	83·89	„ „ „ „ „
25	227·9	0·01359	0·01350	74·08	„ „ „ „ „
20	252·0	0·01503	0·01494	66·93	„ „ „ „ „
16	279·6	0·01667	0·01656	60·39	„ „ „ „ „
15	286·1	0·01706	0·01695	59·00	„ „ „ „ „
10	322·8	0·01925	0·01913	52·27	„ „ „ „ „
5	375·7	0·02240	0·02225	44·94	„ „ „ „ „
2	410·8	0·02450	0·02436	41·05	Beginnende Koagulation

Tabelle 9.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·25—0·20) vom Gehalt 7·68 g *S*, 0·49 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0411.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
40°	144·0	0·00826	0·00820	121·90	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
30	173·1	0·00993	0·00987	101·32	„ „ „ „ „
25	192·7	0·01105	0·01099	90·99	„ „ „ „ „
20	214·5	0·01231	0·01227	81·50	„ „ „ „ „
16	236·0	0·01354	0·01346	74·29	„ „ „ „ „
15	242·2	0·01389	0·01381	72·41	„ „ „ „ „
10	277·3	0·01591	0·01582	63·21	„ „ „ „ „
5	321·9	0·01846	0·01835	54·50	„ „ „ „ „

Tabelle 10.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·25—0·20) vom Gehalt 3·84 g *S*, 0·244 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0216.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
40°	134·0	0·00754	0·00753	132·97	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
30	157·5	0·00867	0·00865	115·61	„ „ „ „ „
25	173·7	0·00978	0·00976	102·43	„ „ „ „ „
20	193·4	0·01089	0·01087	92·00	„ „ „ „ „
16	218·0	0·01227	0·01225	81·63	„ „ „ „ „
15	223·8	0·01260	0·01257	79·55	„ „ „ „ „
10	255·3	0·01437	0·01434	69·73	„ „ „ „ „
5	293·1	0·01650	0·01646	60·75	„ „ „ „ „

Tabelle 11.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·25—0·20) vom Gehalt 1·28 g *S*, 0·08 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0078.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
40°	129·5	0·007192	0·00719	139·10	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
30	151·7	0·008424	0·00842	118·76	„ „ „ „ „
25	166·8	0·009263	0·00926	107·98	„ „ „ „ „
20	184·3	0·01024	0·01023	97·75	„ „ „ „ „
16	205·9	0·01143	0·01142	89·13	„ „ „ „ „
15	212·2	0·01178	0·01177	84·96	„ „ „ „ „
10	241·6	0·01342	0·01341	74·57	„ „ „ „ „
5	277·1	0·01538	0·01536	65·11	„ „ „ „ „

Tabelle 12.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·25–0·20) vom Gehalt 5 g *S*, 0·72 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0298.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
25°	175·7	0·00997	0·00991	100·01	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
20	195·4	0·01109	0·01103	90·66	„ „ „ „ „
15	221·3	0·01256	0·01248	82·00	„ „ „ „ „
10	254·5	0·01444	0·01436	69·64	Beginnende Trübung
5	310·7	0·01763	0·01753	57·05	Deutliche Flockenbildung

Tabelle 13.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·25—0·20) vom Gehalt 5 g *S*, 0·9 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0314.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
25°	175·7	0·00998	0·00991	100·91	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
20	195·3	0·01110	0·01102	90·74	„ „ „ „ „
15	224·4	0·01275	0·01265	79·05	Beginnende Trübung
10	281·7	0·01601	0·01591	62·85	Dickmilchig
5	418·0	0·02376	0·02363	42·32	Koagulationsflocken

Tabelle 14.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·25—0·20) vom Gehalt 5 g *S*, 1·0 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0323.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
25°	176·1	0·01002	0·00993	100·70	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
20	197·1	0·01121	0·01112	89·93	Beginnende schwache Trübung
15	230·3	0·01310	0·01299	76·98	Milchig
11	293·4	0·01669	0·01658	60·32	Dickmilchig
5	495·9	0·02821	0·02809	35·60	Flockenbildung
4	544·1	0·03095	0·03081	32·46	Starke Flockenbildung

Tabelle 15.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·20—0·25) vom Gehalt 5 g *S*, 1·3 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0346.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
25°	183·5	0·01046	0·01034	96·71	Trübe Flüssigkeit
20	213·1	0·01215	0·01202	83·20	Dickmilchig

Tabelle 15 (Fortsetzung).

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
15	282·7	0·01612	0·01596	62·66	Flockenbildung
10	414·6	0·02363	0·02347	42·61	Starke Flockenbildung
5	—	—	—	—	Halbfeste Masse

Tabelle 16.

Amikroskopisches Sol *Fr* (—0·25) vom Gehalt 5 g *S*, 0·43 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0275.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
25°	177·9	0·01007	0·01004	99·60	Die Flüssigkeit klar, keine Koagulation
20	199·4	0·01129	0·01126	88·81	„ „ „ „ „
15	225·1	0·01274	0·01269	78·80	„ „ „ „ „
10	257·3	0·01457	0·01453	68·82	„ „ „ „ „
5	299·1	0·01693	0·01687	59·28	„ „ „ „ „

Tabelle 17.

Amikroskopisches Sol *Fr* (0·20—0·16) vom Gehalt 5 g *S*, 0·43 g *NaCl* pro 100 ccm

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0275.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
25°	173·6	0·00983	0·00980	102·04	Keine Koagulation
20	192·7	0·01091	0·01088	94·05	„ „
15	219·3	0·01242	0·01237	82·72	„ „

Tabelle 18.

Submikroskopisches Sol *Fr* (0·15—0·12) vom Gehalt 50·03 g *S*, 0·76 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}2483.$$

Die Werte sind nach der Formel $1/\eta = 0{\cdot}5905 \,.\, t + 15{\cdot}5$ berechnet.

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	$1/\eta$ ber.	Bemerkungen
40°	365·4	0·02513	0·02507	39·89	39·12	Keine Koagulation
30	437·7	0·03011	0·03005	33·28	33·22	„ „
25	490·6	0·03374	0·03367	29·84	30·26	„ „
20	539·1	0·03708	0·03702	27·01	27·31	„ „
16	584·8	0·04022	0·04014	24·91	24·95	„ „
15	600·5	0·04130	0·04122	24·46	24·36	„ „
10	685·9	0·04718	0·04709	21·24	21·40	„ „
5	788·7	0·05424	0·05413	18·47	18·45	„ „

Tabelle 19.

Submikroskopisches Sol *Fr* (0·15—0·12) vom Gehalt 25·02 g *S*, 0·38 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}1342.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
40°	184·3	0·01142	0·01139	87·80	Keine Koagulation
30	222·5	0·01378	0·01375	72·73	„ „
25	246·9	0·01530	0·01527	65·49	„ „
20	277·2	0·01717	0·01714	58·34	„ „
16	304·0	0·01883	0·01878	53·25	„ „
15	311·6	0·01930	0·01925	51·95	„ „
10	357·2	0·02213	0·02208	45·29	„ „
5	410·7	0·02544	0·02538	39·40	„ „

Tabelle 20.

Submikroskopisches Sol *Fr* (0·15—0·12) vom Gehalt 12·51 g *S*, 0·19 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0621.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
40°	148·6	0·00870	0·00869	115·00	Keine Koagulation
30	174·5	0·01021	0·01120	97·93	„ „
25	193·6	0·01133	0·01132	88·27	„ „
20	218·9	0·01281	0·01279	78·18	„ „
16	242·4	0·01419	0·01417	70·50	„ „
15	248·0	0·01451	0·01449	68·91	„ „
10	283·1	0·01657	0·01655	60·36	„ „
5	325·3	0·01904	0·01901	52·53	„ „

Tabelle 21.

Submikroskopisches Sol *Fr* (0·15—0·12) vom Gehalt 5 g *S*, 0·43 g *NaCl* pro 100 ccm.

$$\frac{d}{d_{H_2O}} = 1{\cdot}0275.$$

Temp. t	Durchflusszeit τ in Sek.	η	$\eta_{korr.}$	$1/\eta$	Bemerkungen
25°	172·0	0·00974	0·00971	102·98	Keine Koagulation
20	191·8	0·01086	0·01083	92·34	„ „
15	218·0	0·01234	0·01229	81·37	„ „
10	250·7	0·01419	0·01414	70·72	„ „
5	291·5	0·01689	0·01682	59·45	„ „

Tabelle 22.

Innere Reibung des Wassers nach der Zusammenstellung von Kohlrausch (Lehrbuch d. prakt. Physik, 10. Aufl., S. 629).

Temperatur	η in abs. Mass	$1/\eta$
40	0·00655	152·67
30	0·00803	124·53
25	0·00895	111·73
20	0·01004	99·60
16	0·01110	90·09
15	0·01140	87·72
10	0·01307	76·51
5	0·01518	65·88

Im folgenden sind die Ergebnisse obiger Tabellen von einigen Gesichtspunkten aus näher betrachtet und Gegenstand einer graphischen Reproduktion geworden.

Einfluss der Temperatur auf die innere Reibung.

Bei Zunahme der Temperatur nimmt die innere Reibung in ziemlich gesetzmässiger Weise ab. Sofern die Temperaturveränderungen nicht mit Auftritt einer Koagulation (bei Temperaturfall) oder einem Rückgang derselben (bei Temperatursteigerung) verbunden sind, nimmt der Wert $\frac{1}{\eta}$ mit der Temperatur fast lineär ab, wie es aus der Fig. 3, wo die Fluidität, $\frac{1}{\eta}$ als Funktion der Temperatur für verschiedene Sole graphisch dargestellt ist, hervorgeht. Es lässt sich somit die Formel:

$$\frac{1}{\eta} = Kt + C, \text{ wo } K \text{ und } C \text{ Konstanten sind,}$$

aufstellen.

Für konzentrierte Sole gibt diese empirische Formel, wie aus Tabelle 18 ersichtlich, wo die berechneten Fluiditätswerte nebst den gefundenen verzeichnet sind, die Beobachtungsresultate recht gut wieder. Mit abnehmender Schwefelkonzentration nimmt die Fluidität-Temperaturkurve eine gegen die Temperaturachse etwas mehr konkave Form an. Die obenstehende einfache Relation lässt sich somit nicht auf grössere Temperaturgebiete streng verwenden, doch zeigt sich die Formel, wenn es sich um kleinere Temperaturgebiete handelt, recht brauchbar. Durch Heranziehen von mehreren Konstanten kann man ja Formeln von strengerer Gültigkeit und grösserem Gültigkeitsbereich aufstellen, da aber die Relationen nur empirisch sind und keine theoretische Begründung haben, scheint es mir im allgemeinen hinreichend, die Resultate graphisch darzustellen, wie es in Fig. 3 vorgenommen

worden ist, wo die Temperatur in Celsiusgraden als Abszissen, die Werte von $\frac{1}{\eta}$ im absoluten Mass als Ordinaten verzeichnet sind. Die $\frac{1}{\eta}$-Werte, welche Koagulationsstadien entsprechen, sind in dieser Figur nicht aufgenommen.

Die gestrichelten Teile der Kurven zeigen nicht die wirklichen, sondern die unter Annahme, dass keine Koagulation eintreffen würde, extrapolierten Fortsetzungen an. Bei den kleineren Schwefelkonzentrationen, wo auch bei tieferen Temperaturen keine Koagulation stattfindet, dürfte diese Extrapolation der Wirklichkeit entsprechen.

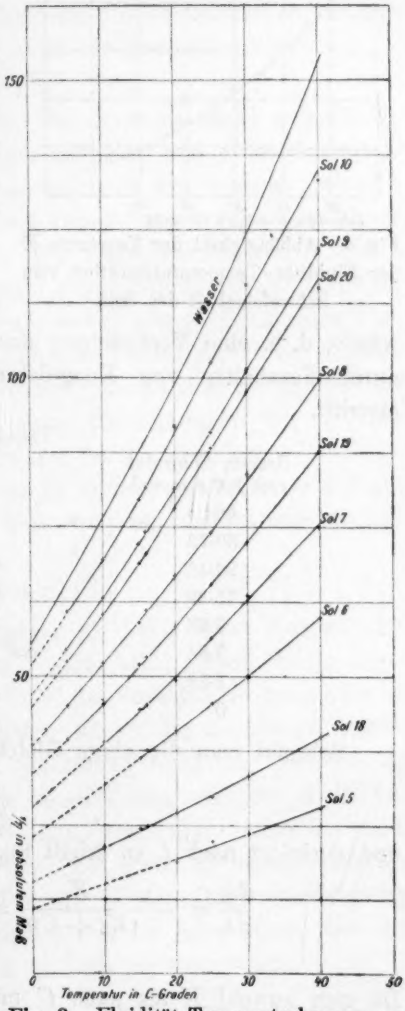


Fig. 3. Fluidität-Temperaturkurven von Schwefelhydrosolen verschiedener Konzentration (die Sole sind mit den Ziffern der entsprechenden Tabellen bezeichnet).

Einfluss der Schwefelkonzentration auf die innere Reibung.

Nimmt die Schwefelkonzentration zu, so vermindern sich die beiden Konstanten K und C in der Formel:

$$\frac{1}{\eta} = Kt + C,$$

was aus folgender (Tabelle 23) Zusammenstellung der Konstanten der amikroskopischen Sole hervorgeht. Die C-Werte sind hier durch graphische Extrapolation annähernd bestimmt, die K-Werte, jedenfalls graphisch bestimmt, beziehen sich auf das Intervall 0—20°. Aus dem im vorigen Abschnitt Gesagten geht hervor, dass diese Zahlen keine strenge Bedeutung besitzen, sondern nur den annähernden Verlauf des Temperatureinflusses angeben.

Die graphische Wiedergabe in Fig. 4 und 5 zeigt, dass die Konstanten bei wachsender Konzentration weniger schnell abnehmen als

im Anfang und sich nur asymptotisch dem Werte 0 nähern. Wäre dies nicht der Fall, würde $\frac{1}{\eta}$ schon bei 50—60 % Schwefel den Wert Null erreichen, was einer unendlich wachsenden, inneren Reibung entsprechen

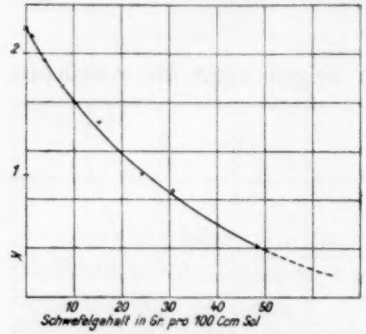


Fig. 4. Abhängigkeit der Konstante K der Fluidität-Temperaturfunktion vom Schwefelgehalt des Sols.

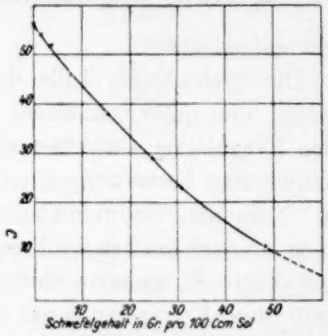


Fig. 5. Abhängigkeit der Konstante C der Fluidität-Temperaturfunktion vom Schwefelgehalt des Sols.

würde, d. h. eine Verfestigung des Sols (Gelumwandlung), was jedoch durch Fernhalten von Koagulatoren bei dieser Konzentration nicht eintrifft.

Tabelle 23.

Gramm Schwefel pro 100 ccm Sol	K	C
48·28	0·42	11
30·72	0·87	23
24·14	1·05	29
15·36	1·44	38
7·68	1·73	46
3·84	1·95	52
1·28	2·15	54
0	2·20	56

Schreibt man die obige Gleichung:

$$\eta = \frac{1}{Kt + C}$$

und deriviert nach t, so erhält man:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{K}{(Kt+C)^2} = -\frac{1}{Kt^2 + 2Ct + \frac{C^2}{K}}.$$

Da nun sowohl K als auch C mit wachsender Schwefelkonzentration abnehmen, und zwar C^2 schneller als K, so ergibt sich daraus, dass $\frac{d\eta}{dt}$ mit dem Schwefelgehalt wächst, mit gesteigerter Temperatur da-

gegen sich vermindert. Der Temperatureinfluss auf die innere Reibung nimmt somit mit wachsender Schwefelkonzentration zu, mit wachsender Temperatur dagegen ab.

Wenn wir die Temperatur konstant halten und die innere Reibung als Funktion der Konzentration betrachten, so ist vom theoretischen Standpunkte aus der Konzentrationseinfluss auf die innere Reibung der Kolloide von A. Einstein[1]) und E. Hatschek[2]) behandelt worden. Nach Einstein lässt sich die innere Reibung eines Systems von suspendierten Teilchen in einer Flüssigkeit nach der Formel:

$$\eta = \eta_D(1 + Kf), \quad (K=1)$$

ausdrücken, wo η die innere Reibung des Systems (Sols) und η_D die der reinen Flüssigkeit (Dispersionsmittel) bedeutet, und f das Verhältnis des Volumens der Teilchen zum Gesamtvolumen des Systems darstellt.

Voraussetzungen für die Gültigkeit dieser Formel sind, dass dieses Volumen der Teilchen sehr klein ist. Die Formel wurde von M. Bancelin[3]) einer experimentellen Prüfung an Gummiguttsuspensionen vom Teilchenradius 0·3, 1, 2, 4 μ unterzogen, wobei sowohl der lineare Verlauf des Konzentrationseinflusses als auch die Unabhängigkeit der inneren Reibung von der Teilchengrösse bestätigt, als Konstante dagegen 2·9 anstatt 1 gefunden wurde. Nach erneuten Berechnungen von A. Einstein wurde auch die Konstante von ihm in 2·5 geändert.

Die Formel von E. Hatschek ist in einer etwas anderen Art abgeleitet worden und unterscheidet sich von der vorhergehenden nur durch den Wert der Konstante:

$$\eta = \eta_D(1 + {}^5/_2 f).$$

Sie sollte sowohl für Systeme flüssiger als auch fester Formart der dispersen Teilchen gelten; sofern für f nicht allzu grosse Werte angenommen sind, da in einem solchen Falle die Verhältnisse komplizierter werden, und die innere Reibung schneller wächst, als die Formel angibt. Hierbei ist vorausgesetzt, dass bei den Bewegungen der Teilchen die Stokessche Formel gültig ist, dass die Teilchen einander nicht berühren, und dass genügende Flüssigkeitsquerschnitte vorhanden sind, um die Beweglichkeit des Dispersionsmittels nicht zu beeinträchtigen; sowie einige andere Annahmen über die in der Originalabhandlung des Nähern zu sehen ist. Aus dieser Deduktion folgt auch, dass die innere Reibung vom Dispersitätsgrad unabhängig sein würde.

[1]) Ann. d. Phys. [4] **19**, 289 (1906).

[2]) Koll. Zeitschr. **7**, 301—304; **8**, 34—39 (1910—1911).

[3]) Compt. rend. **152**, 1382—1383 (1911); vgl. auch Koll. Zeitschr. **9**, 154—156 (1911).

Wären in der von mir benutzten empirischen Formel:

$$\frac{1}{\eta} = Kt + C$$

die Konstanten K und C als Funktionen der Schwefelkonzentration genau bekannt, so liesse sich ja der Konzentrationseinfluss auf die innere Reibung durch Konstanthalten von t leicht ausdrücken. Da dies aber nicht ohne Heranziehen mehrerer Konstanten gelingt, habe ich mich nur der graphischen Reproduktion in Fig. 6 bedient, wo die Abszissen die Schwefelkonzentrationen, die Ordinaten die innere Reibung angeben.

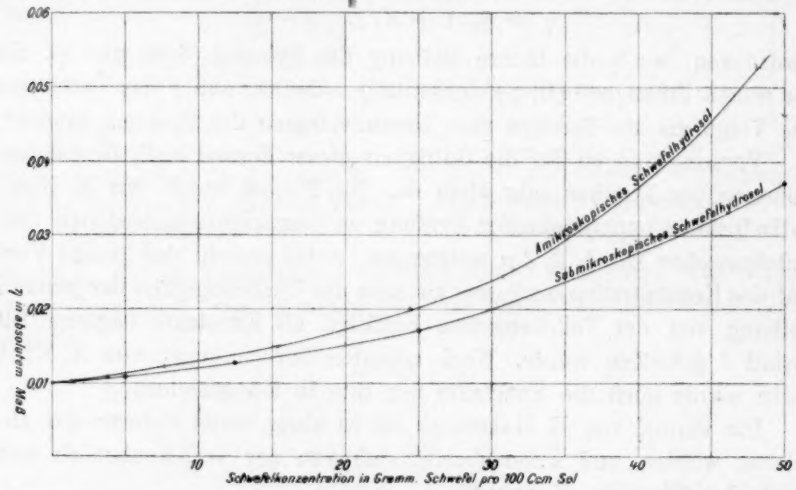


Fig. 6. Innere Reibung der Schwefelhydrosole bei 20° als Funktion der Schwefelkonzentration.

Aus dem Verlauf dieser Kurven ergibt sich, dass für kleinere Schwefelkonzentrationen der lineare Verlauf in Übereinstimmung mit den theoretischen Begründungen ziemlich gut hervortritt, dass jedoch eine gegen die Konzentrationsachse konkave Neigung deutlich vorhanden ist, und dass bei grösseren Konzentrationen diese Krümmung grösser wird.

Zahlenmässig stimmen jedoch die Beobachtungen mit den theoretisch begründeten Formeln nicht überein.

Einfluss des Dispersitätsgrads auf die innere Reibung.

Über den Einfluss des Dispersitätsgrads auf die innere Reibung von Kolloiden liegen sehr wenige einwandfreie Untersuchungen vor. Die Versuche, welche auf diesem Gebiete ausgeführt sind, wurden im allgemeinen in der Weise gemacht, dass durch Zusätze eine Koagulation und dadurch eine Dispersitätsverminderung hervorgerufen, und dann die innere Reibung gemessen wurde.

Solche Versuche beweisen aber keineswegs den Einfluss der Grösse der Teilchen auf die innere Reibung, denn in den meisten Fällen treten wohl bei den Koagulationserscheinungen, von der meist sehr kleinen Einwirkung des Koagulators auf die innere Reibung des Dispersionsmittels abgesehen, neben einer Dispersitätsverminderung auch andere zurzeit wenig sicher bekannte Veränderungen in das System ein, Änderung der Oberflächenspannung zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel, Entstehung eines maschenförmigen Gelgerüsts in der Flüssigkeit usw.[1]), welche oft einen bedeutenden Einfluss auf die innere Reibung verursachen und somit den Einfluss seitens des Dispersitätsgrads ganz verdecken. In anderen Fällen, wo der Einfluss des Alters auf die innere Reibung usw. als Kriterium von Dispersitätsänderungen angesehen wurde, ist es gar nicht ausgeschlossen, dass die eintretenden Veränderungen, sowohl die innere Reibung als auch die Teilchengrösse beeinflussen, ohne dass die letztere als solche in irgend einem Zusammenhang mit der inneren Reibung steht.

Wie erwähnt, sollte nach den theoretischen Betrachtungen bei Suspensoiden keine Abhängigkeit der Viskosität von der Zerteilung der dispersen Phase verursacht werden, sondern nur das absolute Volumen der Teilchen massgebend sein.

Um diese Fragen etwas näher zu erforschen, wurde die innere Reibung zweier Sole von grosser Verschiedenheit, bezüglich der Teilchengrösse in einem ziemlich grossen Konzentrationsgebiet untersucht. Das Resultat ergab, wie aus den Tabellen ersichtlich, dass die innere Reibung mit wachsender Zerteilung zunimmt. Dies geht mit grosser Deutlichkeit aus einem Vergleich der zwei Kurven für das amikroskopische Sol mit den Koagulationsgrenzen 0·25 — 0·20 und für das submikroskopische mit den Grenzen 0·15 — 0·12 aus Fig. 6 hervor. Der Teilchendiameter des ersten kann auf ca. 10 $\mu\mu$, der des letzteren auf ungefähr 100 $\mu\mu$ geschätzt werden.

Hieraus ergibt sich auch, dass das weniger disperse Sol sich viel besser den erwähnten theoretischen Formeln anpasst als das hochdisperse.

Dass sich dieser Einfluss nicht auf den Vergleich zwischen so extremen Dispersitätsverschiedenheiten wie die erwähnten beschränkt, geht aus folgender Tabelle 24 nach den Tabellen 12, 16, 17, 18, 21 gemachten Zusammenstellung deutlich hervor.

[1]) Vgl. auch R. O. Herzog, Bemerkungen über die Viskosität kolloider Lösungen, Koll. Zeitschr. 8, 210—211 (1911).

Tabelle 24.

Einfluss des Dispersitätsgrads auf die innere Reibung. Die Bestimmungen sind bei 20° ausgeführt.

Fraktion	Schwefelgehalt in g pro	*NaCl*-Gehalt 100 ccm	η beob.	η korr.
> 0·25	5	0·43	0·01129	0·01126
0·25 — 0·20	50	—	—	0·05750
0·25 — 0·20	5	0·70	0·01109	0·01103
0·20 — 0·16	5	0·43	0·01091	0·01088
0·15 — 0·12	5	0·43	0·01086	0·01083
0·15 — 0·12	50·03	0·76	0·03708	0·03702

Zu beobachten verdient, dass die Fraktion (0·25 — 0·20) bei einer Konzentration von 5 g Schwefel pro 100 ccm eine nur 3·6 % grössere innere Reibung als Fraktion (0·15 — 0·12) besitzt, während bei 50 g Schwefel pro 100 ccm Sol diese um 55 % grösser ist. Es zeigt sich somit, dass mit wachsender Konzentration die relative Einwirkung des Dispersitätsgrads stark ansteigt.

Einfluss der Koagulationserscheinungen auf die innere Reibung.

Die bisher besprochenen Regelmässigkeiten der inneren Reibung treten nur dann auf, wenn die Veränderung nicht von eintretenden Koagulationserscheinungen des Sols begleitet sind. Falls die Temperatur genügend tief ist, um bei der vorhandenen Salzkonzentration eine Koagulation hervorzurufen, wird die innere Reibung stets bedeutend grösser, als es aus den früheren Gleichungen zu schliessen wäre, und diese Viskositätssteigerung wird manchmal so gross, dass eine Erstarrung eintritt. Da die Dispersitätsverminderung, welche bei der Koagulation eintritt, selbst eine Verminderung hervorbringen würde, muss die Ursache dieser Steigerung in anderen Veränderungen gesucht werden. Die am nächsten zur Hand liegende Erklärung scheint eine gegenseitige Beeinflussung der Schwefelteilchen zu sein, wodurch eine Verschiebung der Teilchen bedeutend erschwert würde; es scheint jedoch sehr wahrscheinlich, dass auch andere Einflüsse hier mitwirken können[1]).

Die Koagulationserscheinungen treten besonders in den Tabellen 12 bis 15, sowie in Tabelle 6 deutlich hervor, wenn auch bisweilen in den anderen Versuchsreihen bei den tieferen Temperaturen eine partielle Koagulation eintritt.

Diese Abweichungen werden am besten durch die graphische Wiedergabe in Fig. 7 illustriert. Hier sind oben die Fluidität-Temperaturkurven von Solen (vgl. Tabellen 12—15) mit gleichem Schwefelgehalt und verschiedenem Chlornatriumgehalt dargestellt. Bei 25° sind die korrigierten

[1]) Vgl. R. O. Herzog, loc. cit.

$\frac{1}{\eta}$-Werte fast dieselben, wenn von dem an Salz reichsten Sol abgesehen wird, und über diese Temperatur hinaus würden die Kurven zusammenfallen. Der Verlauf bei *NaCl*-Gehalt = 0 wird durch die Kurven *ABCD* angedeutet. Bei den kleineren *NaCl*-Konzentrationen (*ABCE* = Tabelle 12, *NaCl*-Gehalt = 0·7 g) folgt die Kurve ziemlich lange dieser idealen Kurve, bei den grösseren treten früher Abweichungen auf, wodurch die innere Reibung abnorm gesteigert wird (Kurve *ABF*). Diese abnorme Steigerung der inneren Reibung (Abnahme von $1/\eta$) erfolgt immer da, wo äusserlich eine Koagulation sichtbar wird. (Vgl. die Kolumne: „Bemerkungen" der Tabellen.)

In der nebenstehenden Fig. 7 ist unten die entsprechende Kurve für das Sol mit Schwefelgehalt 30·72 g (Tabelle 6) wiedergegeben. Hier wurde die Fluiditätsabnahme bis zum Festwerden des Sols verfolgt.

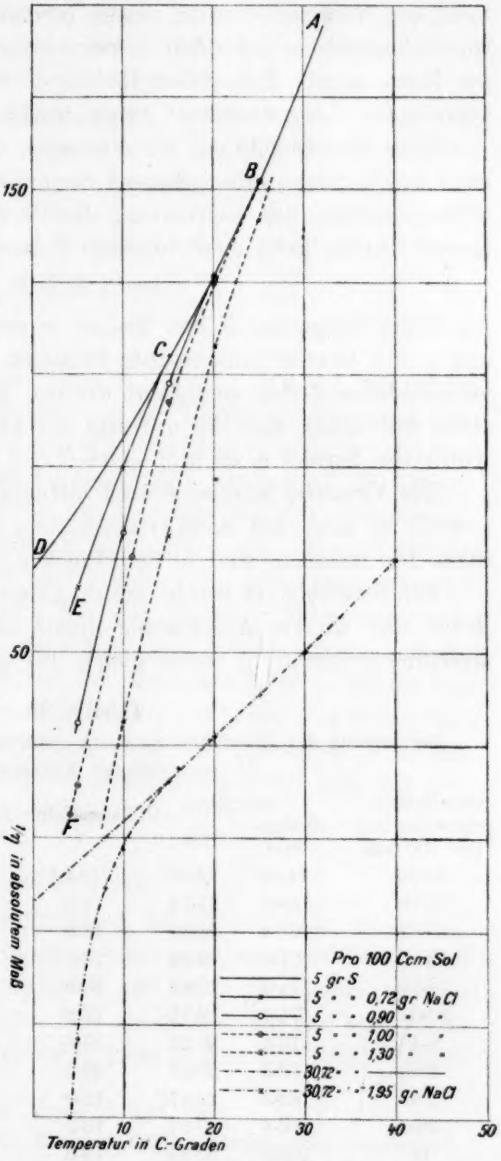


Fig. 7. Veränderung der Fluidität ($1/\eta$) amikroskopischer Schwefelhydrosole durch Koagulationserscheinungen.

5. Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung der Schwefelhydrosole wurde durch Messung der kapillaren Steighöhe

derselben berechnet, und es wurde somit die Oberflächenspannung: Sol—feuchte Luft bestimmt. Zur Ausführung diente ein kapillares Rohr, sog. Thermometerrohr, dessen innerer Radius durch Wägen eines Quecksilberfadens auf 0·00711 cm bestimmt wurde. Das Kalibrieren des Rohrs ergab, dass dieser Radius in dem bei den Messungen vorkommenden Längenintervall keine merkbaren Variationen zeigte.

Über die Ausführung der Versuche, sowie Deduktion der Formel muss auf Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik[1]) S. 237 f. verwiesen werden. Zur Berechnung der Oberflächenspannung σ, des Sols (gegen feuchte Luft) dient folgende Formel:

$$\sigma = {}^1/_2\, H.R\,D.g,$$

wo H die Steighöhe, R den Radius in cm, D das spezifische Gewicht und g die Gravitationskonstante bedeutet. Da die Bestimmungen zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, und die Versuchstemperatur t etwas schwankte, sind die σ-Werte auf 18° korrigiert. Zur Korrektion wurde die Formel $\sigma_t = \sigma_0(1 - 0{\cdot}002\,t)$ [2]) benutzt.

Die Versuche wurden sowohl mit amikroskopischen Solen *Fr* (0·25—0·20) als auch mit submikroskopischen Solen *Fr* (0·15—0·12) ausgeführt. Die Resultate sind in den Tabellen 25 und 26 zusammengestellt.

Die Steighöhe H wurde durch Ablesung der Skalenteile auf dem Rohre und direkte Ausmessung dieser Abstände auf einer Teilungsmaschine bestimmt; g wurde gleich 981 gesetzt.

Tabelle 25.

Bestimmung der Oberflächenspannung amikroskopischer Schwefelhydrosole verschiedener Konzentration.

Schwefelkonzentration in g pro 100 ccm	Steighöhe Skalenteile	Steighöhe cm	Temperatur t	Dichte	σ in dyn/cm	σ_{18} in dyn/cm
45·00	148·0	16·93	18·5°	1·240	73·24	73·31
33·75	155·0	17·74	18·3	1·181	73·07	73·10
25·31	161·0	18·44	18·0	1·136	73·06	73·06
18·98	167·0	19·13	16·5	1·102	73·60	73·39
14·23	171·5	19·65	18·5	1·078	73·86	73·93
10·67	174·0	19·95	16·5	1·058	73·66	73·45
6·40	176·5	20·23	18·5	1·035	73·03	73·10
3·20	179·3	20·55	20·0	1·017	72·92	73·20
1·07	182·3	20·87	18·0	1·006	73·19	73·19
0·50	182·4	20·93	18·0	1·002	73·18	73·18
0	183·0	20·98	18·0	0·999	73·10	73·10
					Mittel	73·29

[1]) 10. Aufl. (Leipzig und Berlin 1905).

[2]) Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909) S. 29.

Für reines Wasser wurde von Domke[1]) σ_{18} nach der Steighöhenmethode auf 73 bestimmt.

Tabelle 26.

Bestimmung der Oberflächenspannung submikroskopischer Schwefelhydrosole verschiedener Konzentration.

Schwefelkonzentration in g pro 100 ccm	Steighöhe Skalenteile	Steighöhe cm	Temperatur t	Dichte	σ in dyn/cm	σ_{18} in dyn/cm
10·65	174·0	199·5	17°	1·050	73·08	72·94
8·00	177·0	202·9	19	1·038	73·47	73·61
6·00	179·0	205·2	19·5	1·025	73·35	73·56
3·00	180·6	207·0	18	1·014	73·23	73·23
1·00	182·2	208·7	18	1·004	73·10	73·11
					Mittel	73·14

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass die Schwefelteilchen auch in grossen Konzentrationen die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels (Wasser) in keiner Weise beeinflussen, weder bei amikroskopischen, noch bei submikroskopischen Solen. Auffallend ist ferner, dass der Salzgehalt ($NaCl$), der bei dem 45%igen Sol 3·3% ausmachte, keine Steigerung der Oberflächenspannung hervorruft. Diese Salzkonzentration würde, wenn reines Wasser vorläge, eine Steigerung von ungefähr 7% hervorrufen[2]). Da sich bei den grösseren Konzentrationen keine Steigerung der σ-Werte bemerken lässt, dürfte daraus hervorgehen, dass das Salz grösstenteils an die Schwefelteilchen gebunden ist. Dies steht im Einklang mit dem Verhalten des Sols bei Abkühlung zur Koagulation, wobei von dem Koagulum stets Salz gebunden wird; im vorliegenden Fall kann die „freie" Salzkonzentration bei dem Sol mit 45 g Schwefel auf nur 0·8% geschätzt werden[3]).

6. Lichtbrechung.

Zur Bestimmung der Lichtbrechung amikroskopischer Schwefelhydrosole wurde das Eintauchrefraktometer von Zeiss verwendet, das sehr genaue Werte des Brechungsindex gibt. Alle Messungen wurden bei 17·5° ausgeführt, und als Lichtquelle wurde Natriumlicht verwendet. Das Refraktometer war stets hinreichend lange in dem benutzten Wasser-

[1]) Wiss. Abh. d. K. Norm.-Eich.-Komm. **3**, 38 (1902).

[2]) Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909). Tabellarische Zusammenstellung auf S. 62.

[3]) Vgl. meinen Aufsatz: „Die Bedeutung des Dispersitätsgrads bei Untersuchung der allgemeinen Eigenschaften der Schwefelhydrosole", in Koll.-Zeitschr. **9**, 100—106 (1911), speziell den Abschnitt VII.

bade eingetaucht, so dass eine sichere Temperaturausgleichung stattgefunden hatte.

In der folgenden Tabelle 27 sind die beobachteten Skalenteile, sowie die umgerechneten Werte[1]) für n (der D-Linie) einiger Sole verschiedener Konzentration zusammengestellt.

Tabelle 27.

Brechungsindex (D-Linie) amikroskopischer Schwefelhydrosole Fr (0·25—0·20) verschiedener Konzentration.

Gehalt Schwefel	Gehalt $NaCl$ in g pro 100 ccm des Sols	Skalenteile	n_{Sol}	$n_{Disp.}$[2])	$(n_{Sol} - n_{Disp.})$	$\frac{n_{Sol} - n_{Disp.}}{\text{Schwefelgehalt}}$
7·61	0·50	84·65	1·35917	1·33408	0·02509	3·30
6·34	0·42	72·32	1·35473	1·33394	0·02079	3·28
5·44	0·36	64·05	1·35171	1·33384	0·01787	3·29
4·76	0·31	57·62	1·34933	1·33375	0·01558	3·27
4·23	0·28	52·84	1·34755	1·33370	0·01385	3·28
3·81	0·25	49·00	1·34612	1·33364	0·01248	3·28
2·72	0·15	39·51	1·34256	1·33347	0·00909	3·34
1·59	0·10	29·35	1·33871	1·33338	0·00533	3·36
0·79	0·05	22·05	1·33592	1·33329	0·00263	3·31
					Mittel	3·30

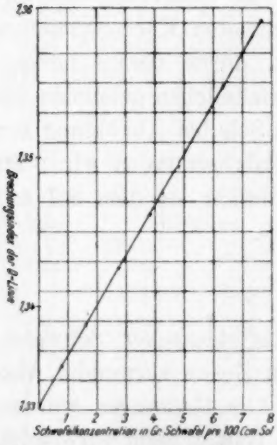


Fig. 8. Brechungsindex von Schwefelhydrosolen verschiedener Konzentration bei 17·5°.

Der Brechungsindex zeigt, wie aus der Kurve in Fig. 8, sowie aus Tabelle 27 hervorgeht, eine dem Schwefelgehalt proportionale Zunahme.

Die Formel lautet demgemäss:

$$n_{Sol} = n_{Dispersionsmittel} + Kp,$$

wo K eine Konstante und p den Schwefelgehalt des Sols darstellt.

[1]) Nach der das Refraktometer begleitenden Druckschrift: Das Eintauchrefraktometer, 3. Ausgabe. Jena 1905.

[2]) Nach den Messungen von B. Wagner: „Über quantitative Bestimmungen wässeriger Lösungen mit dem Zeissschen Eintauchrefraktometer“ (Diss. Jena 1903, S. 28) durch graphische Interpolation erhalten.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Juli 1912.

Das Zustandsdiagramm der Kohlensäure.

Von

G. Tammann.

(Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 1912.)

Vorgelegt in der Sitzung vom 17. Februar 1912.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 12.)

Es konnte früher[1]) gezeigt werden, dass, wenn der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie, $-\frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$, grösser als 2·0 ist, und die Temperaturabhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie eine lineare ist, immer nur die Kristallformen einer Kristallgruppe aus dem flüssigen Zustande sich bilden. Diese Regel schien eine Ausnahme zu erleiden, denn obwohl der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie für flüssige Kohlensäure — 2·22 beträgt, und die molekulare Oberflächenenergie linear mit steigender Temperatur abnimmt, hatte ich früher[2]) auf Grund nicht einwandfreier Beobachtungen angenommen, dass von — 56·7° und 5·1 Atm. bis zu — 7·5° und 2800 kg pro 1 qcm eine andere Kristallart der CO_2 sich aus der flüssigen Kohlensäure ausscheidet als bei höhern Drucken. Bei diesen Versuchen war ein durch Zusammenpressen von CO_2-Schnee erhaltener durchscheinender Zylinder von 80 ccm, nachdem er von Schreibpapier umhüllt war, im druckfesten Gefäss von einer Mischung von Glycerin und Wasser umgeben worden. Bei Drucken über 2800 kg bis zu 5000 kg waren die gefundenen Gleichgewichtsdrucke nicht unabhängig von dem Volumen. Durch die festgelegten Gleichgewichtsdrucke konnten drei Kurven gelegt werden, welche als die Schmelzkurve der gewöhnlichen kristallisierten CO_2, a, als die Schmelzkurve einer neuen Kristallart, b, und die Umwandlungskurve dieser beiden Kristallarten, c, angesprochen wurden.

Diese Resultate lassen aber auch eine andere Deutung zu. Wenn

[1]) Nachrichten der K. Ges. der Wiss. zu Göttingen 1911, 358.

[2]) Schmelzen und Kristallisieren 1903, 294.

nämlich auch nur ein Teil der Kohlensäure sich mit der Glycerin-Wasserlösung gemischt hatte, so wird dadurch der Gleichgewichtsdruck des Systems, wenn die Menge der geschmolzenen CO_2 nicht sehr erheblich ist, mit abnehmendem Volumen, also mit abnehmender Menge der flüssigen CO_2, stark anwachsen können. Dadurch erhält man dann eine Reihe von Gleichgewichtsdrucken, die nicht mehr auf einer Kurve, sondern auf einem Flächenstreifen der p-T-Ebene liegen, und da bei Drucken über 3000 kg die frühern Bestimmungen der Gleichgewichtsdrucke für sehr verschiedene Mengen flüssiger CO_2 ausgeführt wurden, so können hierdurch verschiedene Gleichgewichtskurven vorgetäuscht worden sein.

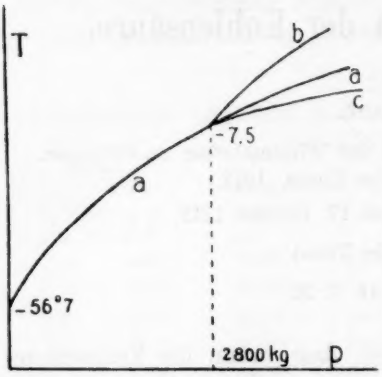


Fig. 1.

Aus diesen Gründen war es erwünscht, die Bestimmung der Koordinaten der Schmelzkurve der CO_2 zu wiederholen, und zwar in einer Weise, die nicht mehr die letzte Möglichkeit zulässt. Ferner empfahl sich als Methode nicht die frühere der Bestimmung des Gleichgewichtsdrucks bei konstanter Temperatur, sondern die Festlegung einiger p-T-Kurven bei fast konstantem Volumen. Beim Erwärmen eines kristallisierten Stoffs in einem druckfesten Gefäss ändert sich der Druck viel schneller während der Schmelzung als vor und nach der Schmelzung. Wird bei der Erwärmung eine Umwandlungskurve und die Schmelzkurve des Stoffs überschritten, so tritt sowohl während der Umwandlung als auch während der Schmelzung die schnellere Änderung des Drucks ein, man kann also durch Aufnahme von p-T-Kurven die Frage nach der Existenz der Umwandlungskurve c Fig. 1 viel sicherer entscheiden als durch Bestimmungen des Gleichgewichtsdrucks bei konstanter Temperatur. Um den CO_2-Schnee vor der Berührung des den Druck übertragenden Ricinusöls zu schützen, wurde zwischen die Stahlbombe, in der sich der in einem Glasröhrchen zusammengepresste CO_2-Schnee befand, und den Druckapparat ein U-förmiges Stahlrohr, gefüllt mit Quecksilber, geschaltet. Da die Schmelzkurve des Quecksilbers bei 3000 kg etwa 20° tiefer liegt als bei der CO_2, so konnten auf den p-T-Kurven die Schmelzeffekte der CO_2 und des Hg leicht unterschieden werden.

Auf den p-T-Kurven der CO_2 zwischen 2500—3500 kg war immer

nur ein einziges Temperaturintervall, in dem der Druck beschleunigt ansteigt, zu beobachten, so dass man mit Sicherheit behaupten darf, dass ein Tripelpunkt bei — 7·5° und 2800 kg nicht existiert und ebenso auch nicht die Gleichgewichtskurven *b* und *c* Fig. 1.

Koordinaten der Schmelzkurve der Kohlensäure.

Nr. des Versuchs	Beginn der Schmelzung t^0	Beginn der Schmelzung p	Ende der Schmelzung t^0	Ende der Schmelzung p	Δp
1[1])	— 20·5°	2318	— 16·0°	2370	—
2[1])	— 20·0	2675	— 8·5	2790	—
3[1])	— 13·0	3108	— 0·5	3220	—
4[1])	— 8·2	3265	+ 3·0	3370	—
5	—	—	9·3	2500	244
6	— 12·2	2775	— 1·0	3068	298
7	—	—	0·0	3130	300
8	— 11·5	3075	+ 2·6	3365	257
9	—	—	+ 10·0	3760	> 229

Vergleicht man die früher von mir bei konstanter Temperatur bestimmten Gleichgewichtsdrucke, in Fig. 2 mit Punkten bezeichnet, mit den Temperaturen des Endes der Schmelzung auf den *p*-*T*-Kurven, mit Kreuzen bezeichnet, so bemerkt man, dass die Kurve der frühern Be-

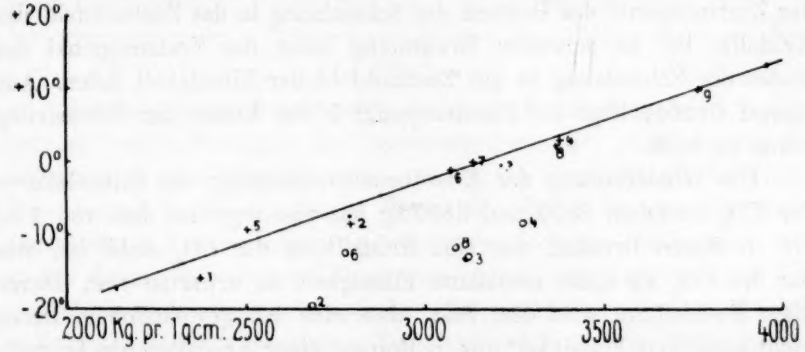


Fig. 2.

stimmungen zwischen die Punkte der neuen Bestimmungen fällt. Die Punkte 1, 2, 3 und 4 wurden in einer kleinen Bombe mit 1·5 ccm CO_2-Schnee, die andern Punkte in einer grössern Bombe mit 6·0 ccm CO_2-Schnee erhalten. Das zur Temperaturbeobachtung dienende Thermoelement war nicht in die CO_2 selbst eingeführt, sondern nur durch eine Asbestbewicklung an die Bombe gepresst. Daher liegen bei tiefern

[1]) Die Versuche Nr. 1—4 waren mit 1·5 ccm CO_2-Schnee, die übrigen mit 6·0 ccm CO_2-Schnee angestellt worden.

Temperaturen, bei denen die Erwärmungsgeschwindigkeit der Bombe grösser war als bei höhern Temperaturen, die mit der grössern Bombe erhaltenen Schmelzpunkte bei etwas höhern Temperaturen als die mit der kleinern Bombe bestimmten Schmelzpunkte. Die durch Kreise kenntlich gemachten Zustandspunkte des Beginns der Schmelzung liegen bei bedeutend tiefern Temperaturen, etwa 10° tiefer als die Zustandspunkte des Endes der Schmelzung. Hieraus folgt, dass der aus komprimierter CO_2 hergestellte CO_2-Schnee eine nicht unerhebliche Menge einer Beimengung enthalten muss. Diese Beimengung ist wohl das aus der Luft auf dem kalten Schnee kondensierte Wasser, welches sich in merklicher Menge in der flüssigen CO_2 lösen muss. Da sich auf kleinern Mengen CO_2-Schnee relativ mehr Wasserdampf kondensieren wird, so liegen die Temperaturen des Beginns der Schmelzung bei den Versuchen 1, 2, 3, 4 mit 1·5 ccm CO_2-Schnee noch um etwa 4° tiefer als die mit 6·0 ccm CO_2-Schnee ausgeführten Versuche. Würde man einen Stoff ohne Beimengungen sehr langsam erwärmen, so würde das Stück der p-T-Kurve, welches der Schmelzperiode entspricht, mit der Schmelzkurve zusammenfallen. Der Zustandspunkt des Beginns der Schmelzung und der des Endes der Schmelzung würden dann beide auf die Schmelzkurve fallen. Enthält aber der untersuchte Stoff Beimengungen, so fällt der Zustandspunkt des Beginns der Schmelzung in das Zustandsfeld der Kristalle, bei zu schneller Erwärmung kann der Zustandspunkt des Endes der Schmelzung in das Zustandsfeld der Flüssigkeit fallen. Aus diesem Grunde liegt der Zustandspunkt 5 des Endes der Schmelzung etwas zu hoch.

Die Wiederholung der Koordinatenbestimmung der Schmelzkurve der CO_2 zwischen 2800 und 3800 kg hat also ergeben, dass von 1 kg bis zu diesen Drucken nur eine Kristallform der CO_2 stabil ist, was für die CO_2 als nicht associierte Flüssigkeit zu erwarten war. Durch diese Feststellung wird dem Satz, dass eine bei gewöhnlichem Druck nicht associierte Flüssigkeit nur in Formen einer Kristallgruppe kristallisieren kann, die einzige Ausnahme genommen.

Betrachten wir das frühere Diagramm Fig. 1 von $p = 2800$ bis 5000 kg vom Standpunkt der reinen Thermodynamik und vom Standpunkt der Atomistik, so kommen wir zum Schluss, dass die Thermodynamik solche Zustandsdiagramme zulässt, dass aber die Atomistik gewichtige Gründe gegen das Vorkommen eines solchen Zustandsdiagramms vorzubringen hat. Für die Anwendung der Atomistik auf die Gleichgewichtslehre ist also von grösster Bedeutung, was die Erfahrung über das Vorkommen jener Art von Diagrammen aussagt. Sollte ein

Diagramm jener Art auch nur für einen Stoff festgestellt werden können, so müsste man die Anwendung der Atomistik zur Erläuterung der Zustandsdiagramme aufgeben. Wir wollen, nur die stabilen Kristallformen berücksichtigend, drei Fälle betreffs der Lage der Umwandlungskurve c zu den beiden Schmelzkurven a und b, die in normaler Weise mit wachsendem Druck zu höhern Temperaturen steigen mögen, unterscheiden.

1. Die Umwandlungskurve c mag, indem auf ihr mit wachsendem Druck die Gleichgewichtstemperatur steigt, in den Schnittpunkt der beiden Schmelzkurven a und b treffen, Fig. 3.

2. Die Umwandlungskurve c mag in diesen Punkt treffen, indem auf ihr bei abnehmendem Druck die Temperatur steigt, Fig. 4, und

3. mag die Umwandlungskurve, indem auf ihr mit abnehmendem Druck die Temperatur fällt, zum Tripelpunkt gehen, Fig. 5.

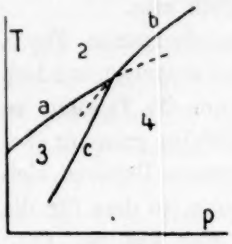


Fig. 3.

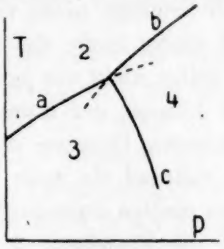


Fig. 4.

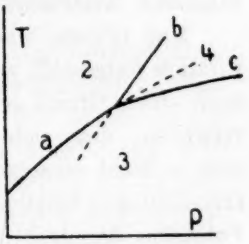


Fig. 5.

Thermodynamisch betrachtet, sind auf Grund eines früher[1]) abgeleiteten Satzes alle Lagen der Umwandlungskurve c zwischen den Verlängerungen der Schmelzkurven a und b im Zustandsfeld der beiden Kristallarten 3 und 4 möglich. Gegen den Fall 3 ist also vom Standpunkt dieses Satzes nichts einzuwenden, und ebenso wenig kann etwas gegen diesen Fall eingewandt werden, wenn man denselben mit Hilfe der Flächen des thermodynamischen Potentials ableitet. Berücksichtigt man aber, dass bei konstanter Temperatur für die drei Fälle folgende Beziehungen der spezifischen Volumina der drei Phasen: 2, flüssig, 3 und 4, kristallisiert, gelten müssen:

1. $v_2 > v_3 > v_4$,
2. $v_2 > v_3 > v_4$ und
3. $v_2 > v_4 > v_3$,

so ersieht man, dass in den Fällen 1 und 2 aus der Flüssigkeit bei höhern Drucken die Form mit kleinerem Volumen kristallisieren wird,

[1]) Ann. d. Phys. [4] **6**, 65 (1901).

während im Falle 3 bei höhern Drucken die Form 4, deren Volumen grösser ist, als das der Form 3, kristallisieren sollte. Es müsste also in diesem Falle die Molekülart grössern Molekularvolumens sich bei höhern Drucken kristallbildend betätigen. Da aber die Konzentration dieser Molekülart, wie thermodynamisch gezeigt werden kann, mit wachsendem Druck abnimmt, darf sie nicht erst bei höhern Drucken zur Kristallbildung gelangen, sondern müsste sich schon bei kleinern Drucken in dieser Richtung betätigen.

Wenn bei einem Stoff ein Zustandsdiagramm entsprechend dem der Fig. 5, in dem die Umwandlungskurve sich über die durch den Tripelpunkt gelegte Parallele zur p-Achse erhebt, gefunden werden sollte, so würde diese Tatsache mit dem Satze, dass der Vorgang der Kristallisation eine Polymerisation der Moleküle nicht bedingt, dass also an der Raumgitterbesetzung nur eine der in der Flüssigkeit schon vorhandenen Molekülarten sich beteiligt, nicht verträglich sein.

Man müsste, wenn bei einem Stoffe das Zustandsdiagramm, Fig. 5, wirklich festgestellt werden sollte, nicht nur jenen Satz aufgeben, sondern auch einen Grund angeben können, der hinreicht, um die Tatsache zu verstehen, dass sich bei kleinen Drucken die Moleküle grössern Volumens nicht ausscheiden, während sie doch bei höhern Drucken sich kristallbildend betätigen. Das einzige Zustandsdiagramm, in dem für die Volumina der drei Phasen die Beziehung 3 gilt, war das der CO_2; nachdem nunmehr erwiesen worden ist, dass ein Tripelpunkt auf der Schmelzkurve der CO_2 nicht vorkommt, ist kein einziges Zustandsdiagramm bekannt, welches gegen den Satz, dass nur solche Moleküle, welche in der Flüssigkeit schon vorhanden sind, sich an der Kristallbildung beteiligen, spricht. Ausserdem ist durch die Revision des Zustandsdiagramms der Kohlensäure der Regel, dass nicht associierten Flüssigkeiten nur eine stabile Kristallart entspricht, die einzige Ausnahme genommen worden.

Die Methode der Bestimmung von p-T-Linien zur Feststellung von Zustandsdiagrammen.

Von

G. Tammann.

(Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 1912.)

Vorgelegt in der Sitzung vom 6. Juli 1912.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 12.)

Für Temperaturgebiete, in denen es schwierig ist, dauernd eine konstante Temperatur herzustellen, also für die Temperaturgebiete über 100° und unter 0°, wird man mit Vorteil an Stelle der Bestimmung[1]) der Gleichgewichtsdrucke bei konstanter Temperatur eine andere Methode zur Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen, die der p-T-Linien, benutzen. Diese Methode gründet sich auf die gleichzeitige Beobachtung von Druck und Temperatur während der Erwärmung des zu untersuchenden Stoffs.

Betreffs der äussern Bedingungen, denen der Stoff ausgesetzt wird, werden wir zwei Hauptfälle zu unterscheiden haben. Das eine Mal ist der Stoff von einer Hülle konstanten Volumens umgeben, das andere Mal von einer Hülle, der diese ideale Eigenschaft abgeht. In diesem Falle wird sich das Volumen des Stoffs bei Änderung von p und T ebenfalls ändern.

Auf Grund der p-T-Linien können, wie wir sehen werden, die Gleichgewichtskurven (Schmelzkurven und Umwandlungskurven) leicht konstruiert werden. Auch die Volumänderungen Δv bei konstanter Temperatur und konstantem Druck bei der Zustandsänderung können mit Hilfe dieser Kurven und der Kompressibilität des Stoffs abgeleitet werden, und aus Δv und der Richtung der Gleichgewichtskurve $\left(\frac{dT}{dp}\right)$, können auch die Schmelzwärmen bei verschiedenen Drucken berechnet werden.

[1]) Kristallisieren und Schmelzen. S. 192.

Aber nicht nur bei der Untersuchung der Einstoffsysteme, sondern auch bei der von Zwei- und Mehrstoffsystemen werden die p-T-Kurven, ebenso wie die Abkühlungskurven von grundlegender Bedeutung werden.

1. Die isometrischen Geraden und die Schmelzkurve.

Es wurde früher[1]) gezeigt, dass die Volumflächen eines Kristalls und seiner Schmelze durch die beiden Gleichungen:

$$(v_{3,\,p} - v_{3,\,p=\infty})(K + \Delta K + p) = c_3 T \qquad (1)$$

und: $$(v_{2,\,p} - v_{2,\,p=\infty})(K + p) = c_2 T \qquad (2)$$

dargestellt werden können.

Das Gültigkeitsgebiet der beiden Gleichungen umfasst das Stück der p-T-Ebene, welches von der Schmelzkurve begrenzt wird, ausgenommen das Gebiet ganz tiefer Temperaturen.

Wenn $v_{3,\,p=\infty} > v_{2,\,p=\infty}$ ist, so müssen, wie früher gezeigt wurde, die Volumflächen des Kristalls und seiner Schmelze sich schneiden. Die Projektion dieser Schnittkurve auf die p-T-Ebene ist die neutrale Kurve. Ferner müssen, wenn die Volumgleichungen (1) und (2) gelten, die isometrischen Linien Gerade sein, und ihre Richtungen $\left(\frac{dp_2}{dT}\right)_v$ und $\left(\frac{dp_3}{dT}\right)_v$ sind durch die Konstanten der Volumgleichungen bestimmt.

Aus (1) und (2) folgen für die isometrischen Linien die Gleichungen:

$$p_3 = \left(\frac{c_3}{v_{3,\,p} - v_{3,\,p=\infty}}\right)_{v_3 = \text{konst.}} \cdot T - (K + \Delta K) \qquad (3)$$

und: $$p_2 = \left(\frac{c_2}{v_{2,\,p} - v_{2,\,p=\infty}}\right)_{v_2 = \text{konst.}} \cdot T - K. \qquad (4)$$

Für die isometrischen Linien können auch die Gleichungen:

$$p_3 = B_3 . T - B_3 . T_{3,\,p=0} \qquad (5)$$

und: $$p_2 = B_2 . T - B_2 . T_{2,\,p=0}, \qquad (6)$$

in denen $B_3 = \left(\frac{dp_3}{dT}\right)_{v_3 = \text{konst.}}$ und $B_2 = \left(\frac{dp_2}{dT}\right)_{v_2 = \text{konst.}}$ bedeuten, geschrieben werden.

Vergleicht man die Gleichungen (3) und (5) und die Gleichungen (4) und (6), so erhält man:

$$\left(\frac{c_3}{v_{3,\,p} - v_{3,\,p=\infty}}\right)_{v_3 = \text{konst.}} = B_3 \text{ und: } \left(\frac{c_2}{v_{2,\,p} - v_{2,\,p=\infty}}\right)_{v_2 = \text{konst.}} = B_2 \qquad (7)$$

und: $$B_3 . T_{3,\,p=0} = K + \Delta K \quad \text{und:} \quad B_2 . T_{2,\,p=0} = K. \qquad (8)$$

[1]) Ann. d. Phys. [4] **37**, 975 (1912).

Mit Hilfe der beiden letzten Gleichungen können die isometrischen Geraden leicht konstruiert werden. Trägt man auf der über ihren Nullpunkt hinaus verlängerten p-Achse die Stücke $K+\Delta K$ und K von $p = 0$ ab, und kennzeichnet auf der T-Achse die Temperaturen $T_{3,\,p=0}$ und $T_{2,\,p=0}$, bei denen die Volumina des Kristalls und seiner Schmelze den geforderten konstanten Wert $v_{3,\,p=0}$, bzw. $v_{2,\,p=0}$ haben, so sind die durch zwei zugehörige Punkte der verlängerten p-Achse und der T-Achse gelegten Geraden die gesuchten isometrischen Geraden.

Man kann ferner zeigen, dass, wenn $v_3 = v_2$ gesetzt wird, die isometrische Linie des Kristalls flacher verläuft und die T-Achse bei einer höhern Temperatur schneidet als die isometrische Linie der Flüssigkeit.

Verbindet man die Gleichungen (7) mit den Gleichungen (1) und (2), so erhält man:

$$B_3 = \frac{K+\Delta K+p}{T}, \quad B_2 = \frac{K+p}{T}. \tag{9}$$

Für einen Punkt der neutralen Kurve müssen in diesen beiden Gleichungen die p- und T-Werte dieselben sein, da sich über den Punkten der neutralen Kurve die beiden Volumflächen, und daher auch die beiden räumlichen, isometrischen Geraden schneiden.

Dividiert man die beiden Gleichungen (9) ineinander, so ergibt sich:

$$\frac{B_3}{B_2} = \frac{\left(\frac{dp_3}{dT}\right)_{v_3}}{\left(\frac{dp_2}{dT}\right)_{v_2}} = \frac{K+\Delta K+p}{K+p} > 1. \tag{10}$$

Wenn $v_3 = v_2$, so ist bei gleicher Temperatursteigerung die Drucksteigerung im Kristall grösser als in der Schmelze, vorausgesetzt, dass bei der Kristallisation eine Erhöhung des innern Drucks erfolgt, dass also ΔK einen positiven Wert hat.

Verbindet man die Gleichungen (9) mit den Gleichungen (8), so erhält man:

$$\frac{T}{T_{3,\,p=0}} = \frac{K+\Delta K+p}{K+\Delta K} \quad \text{und:} \quad \frac{T}{T_{2,\,p=0}} = \frac{K+p}{K}. \tag{11}$$

Liegt der Zustandspunkt $(p,\ T)$ wieder auf der neutralen Kurve, so sind in den Gleichungen (11) die T- und p-Werte identisch.

Die Division der beiden Gleichungen ergibt:

$$\frac{T_{3,\,p=0}}{T_{2,\,p=0}} = \frac{(K+p)(K+\Delta K)}{K(K+\Delta K+p)} = \frac{K^2+K\Delta K.p+\Delta K.p}{K^2+K\Delta K+K.p} > 1. \tag{12}$$

Es werden also, wenn unter der Bedingung $v_3 = v_2$ die Beziehung $K + \Delta K > K$ zutrifft, die beiden folgenden Beziehungen:

$$\left(\frac{dp_3}{dT}\right)_v > \left(\frac{dp_2}{dT}\right)_v \tag{13}$$

und:

$$T_{3,\,p=0} > T_{2,\,p=0} \tag{14}$$

gelten müssen.

Zu denselben Beziehungen gelangt man auf geometrischem Wege durch folgende Überlegungen.

Die neutrale Kurve auf der p-T-Ebene ist die Projektion der Raumkurve, in der sich die Volumflächen eines Kristalls und seiner Schmelze schneiden. Da auf der Raumkurve, in der sich die beiden Volumflächen schneiden, sich nicht nur die Isothermen, sondern auch die Isobaren und Isometrischen der Volumina des Kristalls und seiner Schmelze schneiden, so müssen auch auf der Projektion der Raumkurve auf die p-T-Ebene, auf der neutralen Kurve, die Isothermen-, Isobarenpaare und die Paare der isometrischen Geraden sich schneiden.

Die Konstruktion der isometrischen Linien ist, wenn die Konstanten, $K + \Delta K$ und K, die neutrale Kurve ed, und die Schmelzkurve geh, gegeben sind, sehr einfach und in Fig. 1 für die konstanten Volumina,

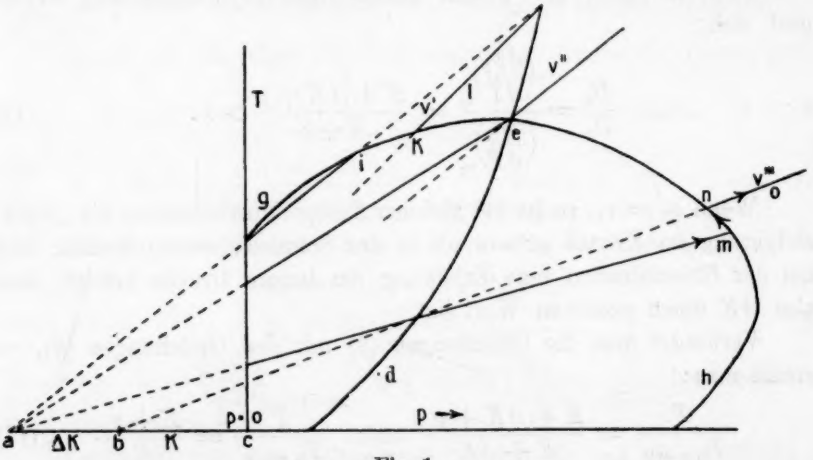


Fig. 1.

v', v'' und v''', durchgeführt. Auf der nach negativen p hin verlängerten Druckachse sind von $p = 0$ die innern Drucke: $K = bc$ und $K + \Delta K = ac$, aufgetragen. Die Isometrische des Kristalls, die durch den maximalen Schmelzpunkt e geht, erhält man durch geradlinige Verbindung der Punkte a und e und die der Schmelze, die ebenfalls durch den

maximalen Schmelzpunkt geht, durch Verbindung der Punkte b und e. Da im maximalen Schmelzpunkt die Schmelzung von keiner Volumänderung begleitet wird, so tritt in diesem Punkte auch keine stärkere Druckänderung ein. Man ersieht ferner, dass in Übereinstimmung mit den Gleichungen (13) und (14) die Isometrische des Kristalls flacher als die der Schmelze verläuft und die T-Achse bei einer höhern Temperatur schneidet als die der Schmelze, weil der Punkt a von e weiter entfernt ist als der Punkt b von e.

Denkt man sich die neutrale Kurve in das Zustandsfeld der Schmelze verlängert, so kann man dieselbe Konstruktion für Volumina, die grösser als das Volumen im maximalen Schmelzpunkt sind, ausführen. Diese Isometrischen bestehen aus drei Stücken, dem Stück ai für den Kristall, dem Stück kl für die Schmelze und dem sie verbindenden Stück der Schmelzkurve ik, dessen Projektion auf die Druckachse die bei der Schmelzung bei konstantem Volumen entwickelte Sprengkraft angibt.

Führt man die Konstruktion der Isometrischen für einen Punkt der neutralen Kurve, die in das Zustandsfeld des Kristalls fällt, aus, so erhält man die isometrische Linie $amno$. Bei der Schmelzung nimmt nun nicht wie im Gebiete links von der neutralen Kurve der Druck zu, sondern ab.

Man ersieht, dass auf die Bestimmung der isometrischen Linien sich eine Methode zur Bestimmung der Koordinaten der Schmelzkurve und insbesondere zur Bestimmung von p und T des maximalen Schmelzpunkts gründen lässt, worauf im § 4 zurückgekommen werden wird. Auch zur Extrapolation der Koordinaten der neutralen Kurven würde sich die Bestimmung der Isometrischen für gleiche Volumina eines Kristalls und seiner Schmelze empfehlen.

Fig. 1 stellt, wie wir sahen, die Beziehungen der isometrischen Geraden zu der Schmelzkurve dar für den Fall, dass während und nach der Schmelzung das konstante Volumen erhalten bleibt. Ausser diesem Diagramm kann noch ein zweites, Fig. 2, abgeleitet werden, in dem jedes Paar der isometrischen Geraden sich auf das Volumen des Kristalls und seiner Schmelze in einem Zustandspunkt der Schmelzkurve bezieht. Die konstanten Volumina des Kristalls und seiner Schmelze sind dann um die Volumänderung beim Schmelzen, Δv, verschieden. Zur Konstruktion der isometrischen Geraden des Kristalls hat man den betreffenden Punkt der Schmelzkurve geradlinig mit dem Punkte a zu verbinden, und die Isometrische der Schmelze erhält man durch geradlinige Verbindung desselben Punkts der Schmelzkurve mit dem Punkte b.

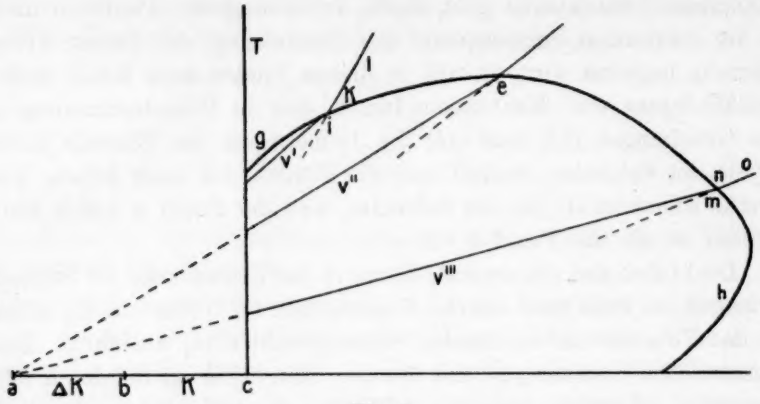


Fig. 2.

2. Die Ermittlung der Volumänderung beim Schmelzen aus den isometrischen Linien.

Aus der Volumfläche kann man eine Beziehung zwischen den Bestimmungsstücken der Isometrischen und der Kompressibilität einerseits und der Volumänderung beim Schmelzen andererseits ableiten.

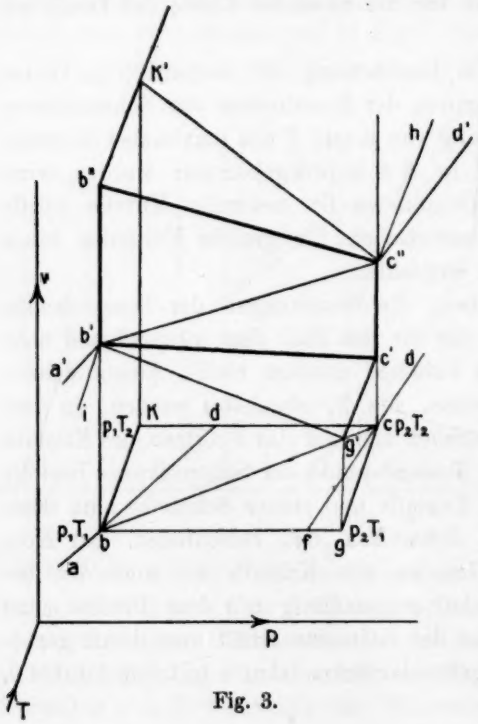


Fig. 3.

Fig. 3 stellt ein Stück der Volumfläche dar, welches durch zwei der v-T-Ebene parallele Ebenen aus der Gesamtvolumfläche herausgeschnitten ist. Die Linien $k'b''b'i$ und $hc''c'g'g$ sind also Isobaren, die Linien $b'g'$ und $k'c''$ Isothermen und die Linie $a'b'c''d'$ eine Isometrische, für die sich das Volumen auch beim Schmelzen nicht ändert. Die Volumfläche der Flüssigkeit $k'hc''b''$ und die des Kristalls $b'c'g'i$ werden von der Fläche $b'b''c''c'$ in den Raumkurven $b''c''$ und $b'c'$ geschnitten. Die Fläche $b'b''c''c'$ entsteht durch Bewegung einer Geraden auf der Schmelz-

kurve bc, die während ihrer Bewegung immer parallel der v-Achse verläuft. Die Isometrische im v-, p-, T-Raume, die Linie $a'b'c''d'$, hat auf den drei Flächen $k'b''c''h$, $b''b'c'c''$ und $b'c'g'a'$ in allen Punkten gleiche Werte des Volumens; ihre Projektion auf die p-T-Ebene ist die (p-, T)$_v$-Linie $abcd$.

Aus Fig. 3 ist zu ersehen, dass die Volumänderung $c'c''$ beim Schmelzen im Zustandspunkte $c = T_2, p_2$ gleich ist der isothermen Volumverkleinerung des Kristalls bei der Drucksteigerung von p_1 auf p_2 ($g'g - b'b$) plus seiner Volumvergrösserung bei Erwärmung unter dem Druck p_2, von T_1 auf T_2 ($c'c - g'g$). Es gilt also:

$$c'c'' = (c'c - g'g) + (g'g - b'b)$$

oder:
$$\Delta v_{p_2 T_2} = \frac{dp_2 v_3}{dT}(T_2 - T_1) + \frac{d_{T_1} v_3}{dp}(p_2 - p_1). \tag{1}$$

Da ferner:

$$gb = bf + \frac{gf}{gc} gc$$

oder:
$$p_2 - p_1 = \Delta p_{T_1} + \frac{d_v p_2}{dT}(T_2 - T_1) \tag{2}$$

ist, so erhält man durch Verbindung von (1) und (2):

$$\Delta v_{p_2 T_2} = \left[\frac{d_{p_2} v_3}{dT} + \frac{d_v p_2}{dT} \cdot \frac{d_{T_1} v_3}{dp}\right](T_2 - T_1) + \frac{d_{T_1} v_3}{dp} \cdot \Delta p_{T_1}. \tag{3}$$

Nimmt man in erster Annäherung an, dass die Schmelzkurve zwischen den Punkten $T_1 p_1$ und $T_2 p_2$ geradlinig verläuft:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right) = \text{konst.},$$

so gilt, wie aus Fig. 3 ersichtlich:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right) = \frac{T_2 - T_1}{\Delta p_{T_1} + \frac{d_v p_2}{dT}(T_2 - T_1)}$$

oder:
$$T_2 - T_1 = \frac{\Delta p_{T_1}\left(\frac{dT}{dp}\right)}{1 - \frac{d_v p_2}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right)}. \tag{4}$$

Eliminiert man aus (3) und (4) $T_2 - T_1$, so erhält man nach einer Umformung die Gleichung:

$$\Delta v_{p_2T_2} = \frac{\frac{d_{p_2}v_2}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right) + \frac{d_{T_1}v_3}{dp}}{1 - \frac{d_v p_2}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right)}. \tag{5}$$

Multipliziert und dividiert man die rechte Seite der Gleichung (5) mit $\frac{d_T v_3}{dp}$ und berücksichtigt, dass:

$$-\frac{\frac{d_p v_3}{dT}}{\frac{d_T v_3}{dp}} = \frac{d_v p_3}{dT},$$

so erhält man:

$$\Delta v_{p_2T_2} = \frac{1 - \frac{d_v p_3}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right)}{1 - \frac{d_v p_2}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right)} \cdot \Delta p_{T_1} \cdot \frac{d_{T_1}v_3}{dp}. \tag{6}$$

Für den Zustandspunkt $p_1\ T_1$ ergibt sich die Volumänderung beim Schmelzen $\Delta v_{p_1T_1}$ in ganz analoger Weise zu:

$$\Delta v_{p_1T_1} = \frac{1 - \frac{d_v p_2}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right)}{1 - \frac{d_v p_3}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right)} \cdot \Delta p_{T_2} \cdot \frac{d_{T_2}v_2}{dp}. \tag{7}$$

Man kann also die Volumänderungen beim Schmelzen für die beiden Zustandspunkte p_2T_2 und p_1T_1 aus der isometrischen Linie ableiten, allerdings braucht man hierzu noch einen Wert, der aus der Isometrischen nicht zu ermitteln ist, nämlich die Kompressibilität des Stoffs für das Druckintervall $p_2 - p_1$ im flüssigen Zustande bei der Temperatur T_2 oder im Kristallzustande für die Temperatur T_1.

Aus (6) und (7) ist ferner zu ersehen, dass beim Maximum der Schmelzkurve, in dem die Volumänderungen beim Schmelzen $\Delta v_{p_2T_2}$ und $\Delta v_{p_1T_1}$ durch den Nullwert gehen, die Druckänderungen Δp_{T_1} und Δp_{T_2} ebenfalls durch den Nullwert gehen. Denn wenn $\Delta v_{p,T} = 0$ wird, so muss nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung auch $\left(\frac{dT}{dp}\right) = 0$ sein, und da ferner $\frac{d_T v_2}{dp}$ und $\frac{d_T v_3}{dp}$ beim Maximum der Schmelzkurve endliche Werte haben, und da dasselbe auch für die Werte $\frac{d_v p_2}{dT}$ und $\frac{d_v p_3}{dT}$ gilt, so müssen Δp_{T_1} und Δp_{T_2} durch den Nullwert

gehen. Es wird also auf der $(p\text{-}T)_v$-Linie, welche durch den maximalen Schmelzpunkt geht, die durch das Schmelzen verursachte Druckänderung verschwinden, während die Richtungen der beiden Isometrischen sich voneinander auch im maximalen Schmelzpunkt unterscheiden werden.

An einem Modell der Volumfläche ist direkt zu ersehen, dass mit wachsendem Druck die Stücke bc der $(p\text{-}T)_v$-Linien, Fig. 3, abnehmen und bei dem Druck des maximalen Schmelzpunkts ihr Vorzeichen wechseln.

3. Die Ableitung der Volumänderungen beim Schmelzen aus den p-T-Linien bei variabeln Volumina.

Eine Temperatursteigerung in einem Stoff bei konstantem Volumen ist praktisch nicht ausführbar. Das Volumen des zu untersuchenden Stoffs wird, wenn er vollständig flüssig oder vollständig kristallisiert ist, wachsen, wenn seine $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$- und $\frac{d_T v}{dp}$-Werte kleiner sind als die der ihn umgebenden Körper, während für die $\frac{d_p v}{dT}$-Werte die umgekehrte Beziehung gilt; bei entgegengesetztem Grössenverhältnis jener Werte wird das Volumen des zu untersuchenden Stoffs abnehmen. Wenn die in Fig. 4 gezeichnete p-T-Linie sich nicht auf eine Temperatursteigerung bei konstantem Volumen bezieht, so werden die Linien ab und cd in der Regel nicht mit den Isometrischen des zu untersuchenden Stoffs zusammenfallen.

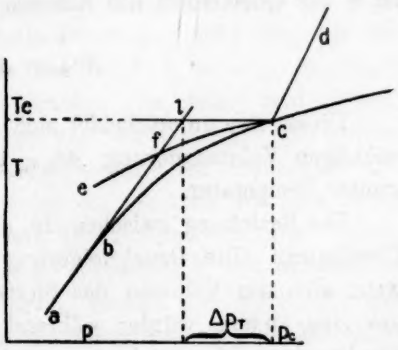


Fig. 4.

Ferner wird der Eintritt der Schmelzung, auch wenn der Stoff nur geringe Mengen von Beimengungen enthält, auf der p-T-Linie nicht als scharfer Knick erscheinen, denn durch die geringste Beimengung wird die Temperatur des Beginns der Schmelzung sehr merklich erniedrigt werden, nämlich, wenn die Bildung von Mischkristallen nicht stattfindet, bis zu den binären, bzw. ternären eutektischen Punkten der Hauptbeimengungen. Je mehr aber geschmolzen ist, um so mehr wird sich die p-T-Linie in ihrem Teile bc der Schmelzkurve ec sich nähern (Fig. 4), da mit zunehmender Menge der Schmelze die Konzen-

tration der Beimengungen abnimmt und damit auch ihr Einfluss auf die Schmelztemperatur. Wenn hinreichend langsam erwärmt wird, so wird der Punkt c des Endes der Schmelzung auf die Schmelzkurve fallen. Ist beiden Bedingungen, hinreichender chemischer Homogenität und hinreichend langsamer Erwärmung genügt, so wird die p-T-Linie durch $afcd$ dargestellt werden, das Mittelstück fc dieser Linie fällt dann praktisch mit der Schmelzkurve zusammen.

Aus der p-T-Linie kann man die Drucksteigerung bei konstanter Temperatur, Δp_T, welche durch die Schmelzung verursacht wird, ableiten, indem man das Stück ab geradlinig verlängert und durch den Punkt c eine Parallele zur p-Achse legt. Der Abstand des Schnittpunkts e vom Punkte c ist gleich Δp_T der Drucksteigerung während der Schmelzung bei konstanter Temperatur.

Die der Drucksteigerung Δp_T entsprechende Volumänderung Δv_T bei der Temperatur des Endes der Schmelzung Te kann experimentell ermittelt werden. Hierzu hat man nach Festlegung der p-T-Linie das Gefäss mit dem Stoff in den Zustandspunkt, p_c, T_e, zu bringen und mit einem Zylinder, in dem durch einen dicht schliessenden Kolben der Druck um den Betrag Δp_T erhöht werden kann, zu verbinden.

Beträgt die Kolbenverschiebung pro 1 kg Druckerhöhung $\frac{\Delta s}{\Delta p}$, und ist q der Querschnitt des Kolbens, so ist:

$$\Delta v_T = \Delta p_T \cdot \frac{\Delta s}{\Delta p} \cdot p. \tag{1}$$

Dieses Δv_T unterscheidet sich wesentlich von der thermodynamisch wichtigen Volumänderung, $\Delta v_{p,T}$, bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur.

Die Beziehung zwischen $\Delta v_{p,T}$ und Δv_T ergibt sich durch folgende Überlegung. Die Drucksteigerung Δp_T würde hervorgebracht werden, wenn sich das Volumen des Stoffs bei der konstanten Temperatur T: um Δv_T ändern würde; während dieser Volumänderung steigt aber der Druck um Δp_T, und zwar entsprechend der Volumverkleinerung der Schmelze bei der Drucksteigerung Δp_T. Bezeichnet $\frac{d_T v_2}{dp}$ die isotherme Volumverkleinerung der Schmelze für die Drucksteigerung dp, so gilt:

$$\Delta v_{p,T} = \Delta v_T - \Delta p_T \frac{d_T v_2}{dp}. \tag{2}$$

Nach Division durch das vorhandene Gewicht des Stoffs erhält man $\Delta v_{p,T}$ für die Gewichtseinheit.

4. Die Bestimmung der Koordinaten des maximalen Schmelzpunkts bei variabeln Volumina.

Auf die Bestimmung von p-T-Linien bei variabelen Volumina des zu untersuchenden Stoffs lässt sich eine Methode zur Verfolgung der Schmelzkurve auch in der Nähe ihres Maximums gründen. Da in diesem Druckgebiet die Methode der Bestimmung des Gleichgewichtsdrucks bei konstanter Temperatur auf Grund der Beobachtung von durch Volumänderungen hervorgerufenen Druckänderungen versagt, so wird in diesem Gebiet die Methode der p-T-Linien von besonderem Nutzen werden.

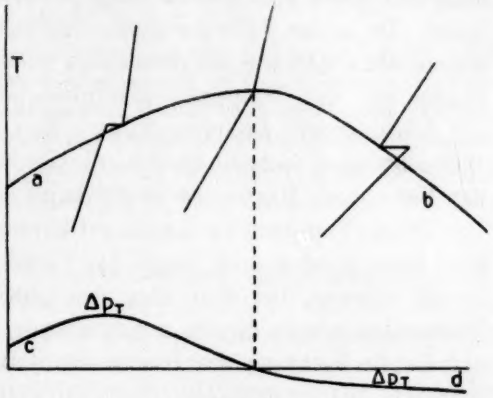


Fig. 5.

In Fig. 5 sind ein Teil der Schmelzkurve $a\,b$ und drei p-T-Linien für einen chemisch-homogenen Stoff, der so langsam erwärmt wurde, dass praktisch in allen seinen Teilen immer die Temperatur der Umgebung bestand, dargestellt.

Im maximalen Schmelzpunkt beim Druck p_{Tm} geht Δp_T, wie aus der Gleichung (2) des § 3 folgt, durch den Nullwert, da $\Delta v_{p,T}$ in diesem Punkt durch den Nullwert geht. Bei Drucken, die kleiner sind als p_{Tm} ist Δp_T positiv, weil $\Delta v_{p,T}$ positiv ist, und bei Drucken, die grösser sind als p_{Tm}, ist Δp_T negativ, weil $\Delta v_{p,T}$ negativ ist. Stellt man also Δp_T oder Δv_T in Abhängigkeit vom Druck dar, so kann man den Druck p_{Tm}, bei dem $\Delta p_T = \Delta v_{p,T} = 0$ wird, leicht ermitteln. Die Volumänderung beim Schmelzen $\Delta v_{p,T}$ nimmt bekanntlich mit steigendem, Druck auf der Schmelzkurve ab, hierbei können die Werte Δv_T und Δp_T bei kleinen Drucken mit dem Druck zuerst wachsen, ein Maximum erreichen, um dann bei p_{Tm} durch den Nullwert zu gehen. Die Kurve $c\,d$ gibt für die Δp_T-Werte eine in der Tat vorkommende Änderung mit dem Druck an. Die Art der Abhängigkeit von Δp_T und Δv_T vom Druck wird durch die Druckabhängigkeit von $\frac{\Delta s}{\Delta p}$, $\Delta v_{p,T}$, $\frac{d_T v_2}{dp}$ und $\frac{\mathrm{d}_T v_3}{dp}$ bestimmt, sie ist also nicht leicht zu übersehen, wichtig ist hier nur, dass die Δp_T-Werte beim Druck p_{Tm} durch den Nullwert gehen.

Zur Bestimmung des Teils der Schmelzkurve in der Nähe des maximalen Schmelzpunkts könnte man auch mittels eines in den zu untersuchenden Stoff eingeführten Thermoelements Erhitzungs- eventuell auch Abkühlungskurven bei fast konstantem Druck aufnehmen. Beobachtet man gleichzeitig den Druck, die Temperatur und die Zeit, so erhält man drei Arten von Linien, die p-T-Linien, die p-Zeit- und die T-Zeitlinien. Da in der Nähe des maximalen Schmelzpunkts sich die Schmelzwärme nicht merklich mit dem Druck ändern kann, so werden die Haltepunkte auf den Temperatur-Zeitlinien bei der Erhitzung mit Stücken der Schmelzkurve zusammenfallen. Man wird also auf Grund solcher Beobachtungen instand gesetzt, die Koordinaten der Schmelzkurve in der Nähe ihres Maximums zu bestimmen.

Dieses Verfahren kann auch auf Mehrstoffsysteme angewandt werden, man kann es aber auch durch das Verfahren der Bestimmung der p-T-Linien ersetzen, bei dem man die Schwierigkeit der Einführung des Thermoelements in das zu untersuchende Gemisch vermeidet und sich auf die Beobachtung des Drucks im Stoff und der Badtemperatur beschränkt. Die so erhaltenen p-T-Linien sind den Temperatur-Zeitlinien, den Abkühlungskurven, ganz analog, und man hätte die p-T-Linien bei Konstruktion des Zustandsmodells ganz ähnlich wie die Abkühlungskurven bei der Ausführung der thermischen Analyse zu behandeln. Der Zeitdauer der Haltepunkte der Abkühlungskurven würden die Δp_T-Werte der p-T-Linien entsprechen.

Bücherschau.

Vorlesungen über Thermodynamik von M. Planck. Dritte, erweiterte Auflage. VII + 288 S. Leipzig 1911, Veit & Co. Preis M. 7.50.

Das vorliegende Werk ist längst klassisch geworden und jedem Jünger unserer Wissenschaft als ein Muster klarer, bestimmter und exakter Darstellung der Fundamentalgesetze der Energetik wohl bekannt. So wird es an dieser Stelle genügen, auf das Erscheinen der dritten, erweiterten Auflage hinzuweisen, welche genügend des Neuen und Wichtigen enthält, um auch die Besitzer der ältern Auflagen zu der Erwerbung dieser neuen Ausgabe zu veranlassen. *W. O.*

Das Schicksal der Planeten von Svante Arrhenius. 55 S. Leipzig 1911, Akademische Verlagsgesellschaft. Preis M. 1.50.

In einem Aufsatze, der vor einiger Zeit in den Annalen der Naturphilosophie erschien, hat Arrhenius in seiner bekannten grosszügigen und scharfsinnigen Weise die zeitliche Entwicklungsgeschichte und das gegenwärtige Stadium der verschiedenen Planeten mit den auf der Erde herrschenden Zuständen verglichen und daraus Schlüsse auf die Zukunft gezogen, welche unserem Planeten bevorsteht. Der Aufsatz hat ein so lebhaftes Interesse erweckt, dass sich der Verfasser in dankenswerter Weise bereit finden liess, denselben Gedankengang mit reichlicherem Belegmaterial und weiterem Eingehen in Einzelheiten in einer gesonderten Schrift seinen zahlreichen Lesern und Bewunderern vorzulegen. Wie alle Schriften von Arrhenius auf diesem Gebiete, ist auch die vorliegende anschaulich und eindringlich geschrieben. Sie stellt an die Kenntnisse des Lesers nur die gewohnten elementaren Forderungen. *W. O.*

Radiumnormalmasse und deren Verwendung bei radioaktiven Messungen. Von E. Rutherford. 45 S. Leipzig 1911, Akademische Verlagsgesellschaft. Preis M. 1.50.

Auch dieses neueste Gebiet der Physik und Chemie, die Lehre von den radioaktiven Stoffen, verlangt, um ein gleichwertiger Bestandteil bezüglich Exaktheit der Definitionen zu werden, nach einem Normalmass. Als solches ist die Gewichtseinheit (ein Gramm) von reinem Radium gewählt worden, und Frau Curie ist mit der Ausführung dieses Radiumnormals beauftragt worden. Und zwar sollen die γ-Strahlungen der Normalmenge, nachdem sich der Gleichgewichtszustand hergestellt hat, als Mass für die Radioaktivität gelten.

Man kann zweifelhaft darüber sein, ob durch eine derartige Bestimmung wirklich eine rationelle Einheit für die in Frage kommenden Erscheinungen gefunden worden ist. Denn es kommt, wie man sieht, auf die Wahl eines willkürlichen Stoffes, eben des Radiums, heraus, dessen Eigenschaften als Vergleichsnorm für alle übrigen dienen sollen. Es wäre mit andern Worten zuerst das Problem zu erörtern gewesen, ob nicht und wie weit etwa die Radioaktivität durch die bisher festgestellten sogenannten absoluten Masse, sowohl die mechanischen wie

die elektrischen und chemischen, bereits bedingt ist. Der Berichterstatter sieht sich noch nicht in der Lage, diese Frage, die ein eingehendes begriffliches und sachliches Studium voraussetzt, an dieser Stelle zu beantworten. Er möchte nur seine grundsätzliche Überzeugung aussprechen, dass notwendig, solange die erschöpfende Antwort auf diese Frage noch nicht gefunden ist, das von der internationalen Kommission, über deren Arbeit in der vorliegenden Schrift berichtet wird, gewählte Normalmass noch den Vorwurf der Willkür, wenn auch einer sehr naheliegenden, auf sich ruhen lassen muss. Erst der Nachweis, dass die Einheit der Radioaktivität nicht etwa in Ergs oder einer vom Erg durch die Einführung weiterer elektrischer und mechanischer Grössen abgeleiteten Definition durchführbar ist, sondern notwendig noch die Annahme einer weitern willkürlichen Basis fordert, könnte die Angelegenheit erschöpfend erledigen. Falls noch eine weitere willkürliche Annahme erforderlich sein sollte, würde noch nicht die Wahl der Gewichtseinheit Radiummetall gerechtfertigt sein, da die Frage dabei nicht unterdrückt werden darf, warum man nicht das Verbindungsgewicht dieses Metalls, welches ja eine viel rationellere Einheit darstellen würde, gewählt hat.

Man sieht, welch ein Schwall von Problemen sich an eine scheinbar so einfach und rein technisch aussehende Aufgabe knüpft. Die vorstehenden Bemerkungen hier sind auch nur gemacht worden, um darauf hinzuweisen, dass unsere gegenwärtige Wissenschaft zurzeit noch ziemlich weit von dem idealen Zustande entfernt ist, wo alle ihre Einheiten und Normen miteinander ein konsequentes und von Willkür möglichst freies System bilden. *W. O.*

Sulfurieren, Alkalischmelze der Sulfosäuren, Esterifizieren von H. Wichelhaus. (Chemische Technologie in Einzeldarstellungen herausgegeben von F. Fischer. Allgemeine chemische Technologie.) 130 S. Leipzig 1911, O. Spamer. Preis M. 7.50.

Die vorliegende Schrift aus der Hand eines Mannes, der alle die Phasen der Entwicklung mit erlebt hat, gibt eine Schilderung eines sehr wichtigen Teiles in der Entwicklung der chemischen Industrie. Der Weg über die Schwefelsäureverbindungen und deren entsprechende Zerlegungen hat sich in einigem Gegensatz zu den Laboratoriumsarbeiten als ein technisch höchst brauchbarer und ausgiebiger dafür erwiesen, um aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen die gewünschten mannigfaltigen Derivate zu erhalten, welche als Grundlage für die weitere Fabrikation der zahllosen Farben, Duft- uud Heilstoffe dienen, die auf dieser chemischen Basis beruhen. Der verdiente Verfasser schildert mit sichtlicher Teilnahme die allmähliche technische Entwicklung des allgemeinen Verfahrens des Sulfurierens und der Zerlegung, bzw. weitern Umwandlung der erhaltenen Sulfosäuren und gibt damit nicht nur eine interessante und wertvolle Darstellung eines bedeutsamen Gebietes der gegenwärtigen chemischen Technik, sondern gleichzeitig ein Stück Geschichte derselben, das manchem interessanter erscheinen wird als der sachliche Inhalt. *W. O.*

Die Farbenmischungslehre und ihre praktische Anwendung. Von Karl Mayer. IV + 83 S. mit 17 Textfiguren und 6 Tafeln. Berlin 1911, J. Springer. Preis M. 4.—.

Der Berichterstatter schlug dieses Werkchen mit lebhaften Erwartungen auf, weil er das Problem der Farbenmischungen, der Herstellung eines vollständigen

Farbatlasses, der Farbharmonie und was mit diesen noch vielfach ungeklärten Dingen zusammenhängt, von jeher mit lebhaftem Interesse verfolgt hat. Aber bei der Durchsicht wurden diese Erwartungen nicht nur bis auf Null herabgestimmt, sondern verwandelten sich in unbedingt negative Empfindungen. Der Verfasser geht mit einem überaus unzulänglichen Apparat von allgemeinen Vorkenntnissen an seine Arbeit (man sehe beispielsweise die vollkommen unzutreffende Darstellung der Farbphotographie auf Seite 29 an) und tappt dann als Empiriker ohne jede Fernsicht innerhalb eines engen Experimentiergebietes herum, dessen mannigfaltiger und schwieriger Charakter ihm, wie es scheint, überhaupt nicht zum Bewusstsein kommt. So kann von dem Buche nichts Gutes gesagt werden.

W. O.

Über Äther und Materie. Vortrag, gehalten in der Gesamtsitzung der Heidelberger Akademie der Wissenschaften am 4. Juni 1910 von P. Lenard. 2. Aufl. 51 S. Heidelberg 1911, C. Winters Buchhandlung. Preis M. 1.—.

Der berühmte Verfasser teilt in dem vorliegenden Vortrag seine persönlichen, von den gegenwärtigen Anschauungen vielfach weit abweichenden Auffassungen mit, die ihm eine lebenslange, erfolgreiche und mannigfaltige Beschäftigung mit dem Problem ergeben hat. Es gewährt einen besondern und hohen Reiz, ihm auf diesen eigenen Wegen zu folgen, und dieser soll auch nicht dadurch abgeschwächt werden, dass hier über die Art und Weise nähere Angaben gemacht werden, in der sich der Autor zu den grossen und tiefreichenden Problemen stellt. Es sei noch betont, dass die Darstellung dem Anlass ihrer Mitteilung entsprechend nicht spezielle fachliche Bildung voraussetzt und auch die Berührung allgemeiner und allgemeinster Probleme nicht scheut.

W. O.

Die Stickstofffrage und ihre Bedeutung für die deutsche Volkswirtschaft von H. Grossmann. Schriften des Verbandes Deutscher Diplom-Ingenieure. Nr. VIII. 65 S. Berlin 1911, M. Krayn. Preis M. 2.50.

Die Lösung des Stickstoffproblems, d. h. die technische Durchführung der Aufgabe, den Bedarf der Landwirtschaft an gebundenem Stickstoff auch für die Zukunft zu sichern, stellt eines der glänzendsten Bilder in der an schönen Erfolgen so reichen Geschichte der modernen Technik dar. Nicht sobald war das Problem als solches erkannt, als auch die erfindende Tätigkeit des Wissenschaftlers wie des Ingenieurs sich der Aufgabe von allen Seiten bemächtigte. So ist an Stelle der einen kaum erwarteten Lösung gegenwärtig bereits eine ganze Reihe vielseitiger und mannigfaltiger Methoden entstanden, um diese Aufgabe nach verschiedenen Richtungen zu lösen. Neben der Synthese aus dem freien Stickstoff der Atmosphäre kommen zunächst noch die riesigen Mengen gebundenen Stickstoffs in Frage, welche in den fossilen Kohlen enthalten sind, und von denen nur ein ganz kleiner Teil bisher gewonnen wird, sowie noch andere Stickstoffmengen, die in andern natürlich vorkommenden Stoffen (Torf, Schlick usw.) angehäuft sind.

Das vorliegende Heft beschäftigt sich mit diesem Problem, nicht sowohl vom chemisch-technischen Standpunkt aus, wie vom wirtschaftlichen, und gibt eine Übersicht über die vielfältig interessanten und lehrreichen Verhältnisse, wie sie sich in jüngster Zeit entwickelt haben. Die gesamte Entwicklung dieser Ange-

legenheit wird zweifellos erkennen lassen, dass der allgemeinste Gesichtspunkt für die Voraussagung wirtschaftlicher Erfolge auch hier der energetische sein muss. Es werden im Laufe der Zeit alle die Methoden, welche einen unverhältnismässig grossen Energieaufwand für die Erreichung des Ziels beanspruchen, in den Hintergrund treten oder ganz verschwinden, und es werden die andern, energetisch vorteilhaftern und rationellern, dementsprechend in den Vordergrund treten.

W. O.

Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie, herausgegeben im Auftrag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft von G. Linck. Jena 1911 und 1912, G. Fischer. Erster Band, 290 S. Preis M. 9.—. Zweiter Band, 304 S. Preis M. 10.50.

Es handelt sich nicht, wie man aus dem Titel vermuten könnte, bei dem vorliegenden Werk um einen Jahresbericht nach dem klassischen Typus des erstmalig von Berzelius erstatteten, sondern vielmehr um eine mehr zwanglose Zusammenstellung von zusammenfassenden Berichten über einzelne Gebiete der Mineralogie und der verwandten Wissenschaften. Diese Berichte sind im Auftrage der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft erstattet worden und sollen regelmässig alljährlich so angeordnet werden, dass ein möglichst abgerundeter und vollständiger Überblick über die Fortschritte des ganzen Gebietes erzielt wird. Der erste Band enthält folgende Abhandlungen: R. Brauns, Die Vorschriften der Prüfungsordnungen für Mineralogie usw.; H. Baumhauer, Geometrische Kristallographie. Über das Gesetz von der Komplikation und die Entwicklung der Kristallflächen in flächenreichen Zonen; O. Mügge, Zwillingsbildung; F. Becke, Ausbildung der Zwillingskristalle; A. Ritzel, Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit; R. Marc, Die Phasenregel und ihre Anwendung auf mineralogische Fragen; R. Brauns, Die Ursachen der Färbung dilut gefärbter Mineralien und der Einfluss von Radiumstrahlen auf die Färbung; A. Bergeat, Die genetische Bedeutung der nord- und mittelschwedischen Eisenerzlagerstätten; A. Schwantke, Neue Mineralien; F. Rinne, Salzpetrographie und Metallographie im Dienste der Eruptivgesteinskunde; F. Becke, Fortschritte auf dem Gebiete der Metamorphose; F. Berwerth, Fortschritte in der Meteoritenkunde; H. E. Boeke, Nachruf über J. H. van't Hoff. Im zweiten Bande finden wir: Brauns, Tätigkeit des Damnu; Bergeat, Erzlagerstätten; Vogt, Magnetische Differentiation; Tertsch, Kristalltrachten; Ritzel, Kristallplastizität; Wallerant, Mischkristalle; Stremme, Kaolin; Schwantke, Neue Mineralien; Görgey, Mineralfunde; Milch, Eruptivgesteine; Grubenmann, Metamorphische Gesteine; Berwerth, Meteoriten; Schultz, Spezifische Wärme.

Bei dem verhältnismässig ruhigen Entwicklungsgang, welche die hier behandelten Wissenschaften einhalten, wird die Einrichtung von Einhaltung von typischen Jahresberichten oder noch schnellerer Berichterstattungen über den gesamten Fortschritt der Wissenschaften in den Kreisen der Mineralogen offenbar noch nicht als Notwendigkeit empfunden. Für den etwas ferner Stehenden ist natürlich die hier gewählte Darstellungsweise als die persönlichere und interessantere auch die angenehmere, und die Übernahme der von so sachkundiger Seite geschilderten Fortschritte in das Gebiet der eigenen Anschauung wird dadurch besonders erleichtert.

W. O.

Handbuch der Mineralchemie, herausgegeben von C. Doelter. Vier Bände mit vielen Abbildungen, Tabellen und Diagrammen. Dresden 1911, Verlag von Theodor Steinkopff. Preis für jede Lieferung von 10 Bogen M. 6.50.

Wie die Namen des Herausgebers und seiner zahlreichen Mitarbeiter erwarten, und die bisher vorliegenden 50 Bogen des ersten Bandes es erkennen lassen, handelt es sich hier um ein Fundamentalwerk, welches für die Wissenschaft der Mineralchemie auf lange Zeit hinaus den festen Boden des wohl Erkannten und die Aussichten auf das demnächst zu Erarbeitende liefern wird. Der Herausgeber selbst ist in den wissenschaftlichen Kreisen bereits seit langer Zeit durch seine entschlossene und ausgiebige Anwendung der modernsten Fortschritte in der allgemeinen Chemie wie in der Physik auf das besondere Problem der Mineralien wohl bekannt. So hat er denn auch seine Mitarbeiter mit dem gleichen Geiste zu beseelen gewusst, und wir haben in dem vorliegenden Werke eine auf dem modernsten Denken beruhende Darstellung des Wissensstandes vor uns.

Der erste Teil bringt vom Herausgeber eine allgemeine Einleitung wesentlich geschichtlichen Charakters, worauf von Dittrich (Heidelberg) und E. Kaiser (Giessen) Bemerkungen über die analytische Chemie der Mineralien, sowie ihre Vorbereitung und mechanische Sonderung folgen. Dann beginnt der spezielle Teil mit dem Kohlenstoff, der wiederum nach einer allgemeinen Übersicht vom Herausgeber die Schilderung des Diamants von demselben, des Graphits von Heinisch, Amberg und Doelter bringt. Es folgen die Carbonate, denen sich in der vierten und fünften Lieferung die Silikatschmelzen anzuschliessen beginnen. Die sechste wird den ersten Band abschliessen.

Wo man das Werk auch aufschlagen mag, überall wird man sich gefesselt fühlen durch die umsichtige Zusammenfassung aller wissenschaftlichen Auskünfte, die über den behandelten Stoff zu erlangen waren, und durch die überaus moderne und dadurch besonders wirksame und folgenreiche Art, in welcher dieses reiche und mannigfaltige Material einheitlich und erschöpfend dargestellt wird.

So kann man dem Herausgeber wie dem Verleger nur Glück zu der gross angelegten Unternehmung wünschen, und die deutsche Wissenschaft wird wieder einmal, wenn das Werk vollendet sein wird, sich von neuem den Ruhm erwerben, dass sie am ausgiebigsten und tiefgründigsten für die Organisierung und Systematisierung der Wissenschaft Sorge zu tragen weiss. *W. O.*

The Corrosion of Iron and Steel by J. Newton Friend. XIV + 300 S. Longmans, Green and Co., London, New York, Bombay and Calcutta 1911. Preis 6 sh.

Nach einer geschichtlichen Einleitung über das Eisen und seine technische Bedeutung werden in gesonderten Kapiteln behandelt die Wirkung von Luft und Wasser auf Eisen; die Wirkung des Dampfes; verschiedene Theorien der Korrosion; ist Säure wesentlich für die Korrosion? Faktoren, die auf die Geschwindigkeit der Korrosion des Eisens gegenüber natürlichen Eingriffen einwirken; die Wirkung der Säuren auf Eisen; die Wirkung der Alkalien auf Eisen; der Einfluss wässeriger Lösungen einzelner, sowie mehrerer Salze; der Einfluss des Öls; der passive Zustand; der Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Eisens auf seine Angreifbarkeit; elektrische und galvanische Wirkungen; die relative Geschwindigkeit der Korrosion auf Eisen und Stahl. Ein Namen- und Gegenstandsverzeichnis schliesst das Werk.

Wir haben es hier mit einer sorgfältigen und eingehenden Arbeit zu tun, deren Hauptzweck neben der Zusammenstellung des bereits auf dem Gebiete Bekannten der ist, die zahllosen Probleme klarzulegen, welche noch der Lösung harren, und deren Bearbeitung auf Grundlage der bisherigen Forschungen an allen möglichen Punkten sofort in Angriff genommen werden könnte. Bei der täglich wachsenden Wichtigkeit, die das technische Eisen als Bauelement in unserer modernen Kultur gewinnt (man kann ja überall die stetige und unwiderstehliche Verdrängung der alten Materialien Stein und Ziegel durch das Eisen verfolgen), ist eine genaue Kenntnis der Dauerhaftigkeitsbedingungen dieses Gemenges natürlich von der allerhöchsten Bedeutung. Hängen doch in nicht seltenen Fällen nicht nur objektive Werte, sondern auch Gesundheit und Leben von der Zuverlässigkeit und Dauerhaftigkeit eiserner Konstruktionen ab.

Es ist natürlich, dass dieser vorliegende erste Versuch, das Gesamtproblem zusammenzufassen, weit mehr Fragen als Antworten mit sich bringt. Denn das Eisen ist bekanntlich keine einfache Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Bestandteile, durch dessen Zusammensetzung, namentlich den Gehalt an Graphit, die Bedingungen für eine elektrolytische Oxydation unter gegebenen Umständen im allgemeinen schon erfüllt sind. Die eigentümlichen Passivitätserscheinungen beim Eisen kommen hinzu, um das Phänomen zu komplizieren. So können wir dem Verfasser nur aufrichtig dankbar dafür sein, dass er die Grundlagen unserer gegenwärtigen Kenntnisse in dieser bequem zugänglichen Weise zusammengestellt hat, und müssen die Techniker wie die Forscher der reinen Wissenschaft dringend einladen, sich an diese Quelle von mannigfaltigen und hochwichtigen Problemen heranzumachen, um einige von ihnen zum Wohl der Menschheit zu lösen.

W. O.

Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. Gesammelt und bearbeitet im Auftrage der Deutschen Bunsen-Gesellschaft von R. Abegg, Fr. Auerbach, R. Luther. Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft. Nr. 5. IX + 213 S. Halle 1911, W. Knapp. Preis M. 8.40.

Mit der vorliegenden Zusammenstellung der elektromotorischen Kräfte von elektrolytischen Kombinationen hat die Deutsche Bunsen-Gesellschaft der wissenschaftlichen Welt ein sehr wertvolles und wichtiges Material bequem zugänglich gemacht. Denn diese elektromotorischen Kräfte sind ja ein direktes Mass für die freie Energie der betreffenden chemischen Vorgänge und gestatten somit, durch ihre unbegrenzte Kombinierbarkeit eine grosse Zahl von chemischen Prozessen nach Richtung und Intensität der treibenden Kraft vorauszuberechnen. Allerdings enthalten diese Ausweise noch keine Nachricht über die vorhandenen Widerstände, durch welche das zeitliche Tempo der Vorgänge bestimmt wird, und insofern bleibt die Auskunft, die man aus den elektromotorischen Kräften gewinnen kann, nur einseitig. Aber die Kenntnis der chemischen Potentialdifferenzen, die durch die elektrischen so einfach gemessen werden, ist doch die fundamentale Voraussetzung für jede vollständige chemische Theorie, und für diese Kenntnis liefern die vorliegenden Tabellen eine vollständige Grundlage, soweit die bisherigen Messungen reichen.

Der Inhalt zerfällt in drei Abteilungen, von denen die erste ein möglichst vollständiges Literaturverzeichnis des benutzten Materials bringt, während die

zweite die beobachteten Potentialdifferenzen der stets vollständig und erschöpfend definierten Ketten verzeichnet. Der dritte Teil endlich bringt die aus diesen Zahlen berechneten „Normalpotentiale von Elektrodenvorgängen", welche auf die Wasserstoffelektrode als Nullpunkt bezogen sind.

Der Berichterstatter hat schon früher bei verschiedenen Gelegenheiten dargelegt, weshalb diese Wahl des Nullpunkts wenig glücklich zu nennen ist. Auch haben die Autoren es sich mit der Motivierung gerade dieser Wahl besonders leicht gemacht, indem sie erklären, dass, solange eine einwandfreie absolute Potentialbestimmung an einer Elektrode nicht vorliege, jede beliebige Wahl eines Nullpunktes ungefähr gleichwertig sei. Dies ist ja annähernd richtig, aber eben deshalb hätte man eine solche Normalelektrode wählen müssen, bei der die Korrekturen wegen der Flüssigkeitspotentialdifferenzen den geringstmöglichen Wert annehmen, weil diese sich nur in den seltensten Fällen mit hinreichender Genauigkeit messen lassen. Diese Eigenschaft hat die Kalomelelektrode, welche ausserdem bis auf den heutigen Tag praktisch sehr viel häufiger in Gebrauch genommen wird als die Wasserstoffelektrode. Denn diese beansprucht einen viel umständlichern Aufbau und ist auch im übrigen weniger gut definiert. Deshalb muss es als ein methodischer Fehler bezeichnet werden, wenn von der Kalomelelektrode, die ohnedies auch noch den Vorzug der frühern Einführung besitzt, zuungunsten jener weniger zweckmässigen Wahl abgegangen ist. Indessen lässt sich ja immerhin der eine Wert auf den andern ohne weiteres durch Anrechnung der wohlbekannten Differenz reduzieren, so dass tatsächlich die praktische Bedeutung der Wahl nicht so erheblich zu nennen ist, wie die methodische.

Insgesamt wird man also die vorliegende Publikation als einen wertvollen und im Laboratorium und am Schreibtisch sich bald als unentbehrlich erweisenden Beitrag zu der im Gang befindlichen allmählichen Gesamtorganisierung der wissenschaftlichen Chemie zu bezeichnen haben. Und wir können der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für die der gesamten Wissenschaft dargebrachte Gabe nur den besten Dank aussprechen. Ist es doch einstweilen noch eine Notwendigkeit, derartige für die internationale Wissenschaft bestimmte und ihr zugute kommende Dinge durch die Opferwilligkeit einzelner nationaler Organisationen zuwege zu bringen. Indessen ist die Zeit wohl nicht fern, wo die von Völker- und Sprachverschiedenheiten freie Natur der Wissenschaft auch darin sich praktisch betätigen wird, dass Aufgaben allgemeiner Art auch von der Allgemeinheit übernommen und gelöst werden. Ein internationales Institut für Chemie, welches für derartige Arbeiten bestimmt wäre, ist im Plane bereits fertig, und wenn nicht alles täuscht, so wird auch die praktische Verwirklichung eines solchen Institutes nicht mehr allzu lange auf sich warten lassen. *W. O.*

Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweisskörper von H. Handovsky. 56 S. Dresden 1911, Th. Steinkopff. Preis M. 1.50.

Der Inhalt dieses Schriftchens ist zunächst in der Kolloid-Zeitschrift erschienen und behandelt die Reaktion der Eiweisskörper als amphotere Aminosäuren, gleichsinnige Veränderungen verschiedener Proteine, Zusammenwirken von Kolloidität und Konstitution bei den Reaktionen der Eiweisskörper, die Säure- und Alkalieiweissbeziehungen, die Einwirkung von Salzen auf das Säure- und Alkalieiweiss, die Kolloidchemie des Eiweissabbaues, die gleichzeitige Reaktion des Eiweisses als Säure und Base. Diese Übersicht lässt erkennen, was man in dem

Büchlein finden wird, und die Durchsicht ergibt, dass dieses Menu sachgemäss und sorgsam bearbeitet und dargestellt worden ist. Derartige zusammenfassende Übersichten haben ja in diesem Gebiete der Kolloidchemie ihren besondern Wert, wo der Fortschritt der Wissenschaft ein ungewöhnlich schnelles Tempo angenommen hat, und die Publikationen der Arbeiten an sehr verschiedenen Stellen erfolgen, entsprechend dem ausgebreiteten Interesse an den vorliegenden Problemen.

W. O.

Higher Mathematics for Chemical Students by J. Riddick Partington. 270 S. London 1911, Methuen & Co. Preis 5 sh.

Das vorliegende Werk zeigt einen wohltuend allgemeinen oder philosophischen Zug in seiner Einleitung und einen ebenso erfreulichen praktischen Zug in seiner Durchführung. Obwohl wir bereits eine ausgedehnte und zum Teil ganz vortreffliche Literatur für die Einführung des Studenten in die höhere Mathematik haben, wird doch das vorliegende Werk seinen Platz in diesem Kreise behaupten können. Damit der Leser sich einigermassen über den Inhalt orientiert, sei dieser in grossen Zügen wiedergegeben. Funktionen und Grenzwerte, die Geschwindigkeit der Änderung bei einer Funktion, die Differentiation der algebraischen Funktionen, Maxima und Minima, exponentielle und logarithmische Funktionen, partielle Differentiation, Interpolation und Extrapolation, das unbestimmte Integral, bestimmte Integrale, Anwendungen derselben, Differentialgleichungen. Ein Anhang bringt die Theorie der quadratischen Gleichungen, die Lösung von Systemen linearer Gleichungen durch Determinanten, approximative Formeln und exponentielle und logarithmische Funktionen. Es ist also, wie man sieht, der knappeste Apparat, dessen der junge Physikochemiker bedarf, um sich mit Sicherheit und Freiheit in seinem Gebiet bewegen zu können.

W. O.

Chemie der Eiweisskörper von O. Cohnheim. Dritte vollständig neu bearbeitete Auflage. XII + 388 S. Braunschweig 1911, F. Vieweg & Sohn. Preis M. 11.—.

Über die erste Auflage dieses Buches ist vor mehr als einem Dutzend Jahren berichtet worden, ebenso über die starke Änderung, welche dasselbe dank der einsetzenden wissenschaftlichen Arbeit über das Problem der Eiweissstoffe inzwischen erfahren hat. In gleichem Sinne ist die vorliegende dritte Auflage weiter entwickelt worden, und es findet sich in ihr wohl so gut wie alles, was vom Standpunkt des Chemikers im engern Sinne in einem derartigen zusammenfassenden und allgemein orientierenden Werke gesucht werden wird.

Weniger wird man zufrieden sein mit der Behandluug der Grenzfragen, wo insbesondere die wenigen Seiten über die Eiweisskörper als Kolloide und was damit zusammenhängt, bei weitem nicht dem Stande der Wissenschaft entsprechen, der gegenwärtig erreicht worden ist. Da die Eiweissstoffe so gut wie ohne Ausnahme in ihrer wichtigsten Lösung, der wässerigen, als Kolloide auftreten und dabei die allermannigfaltigsten Besonderheiten zeigen, so ist dem Verfasser dringend zu empfehlen, bei der voraussichtlich nach nicht allzu langer Zeit eintretenden Notwendigkeit einer vierten Auflage diese fundamental wichtige Seite seines Problems eingehender und der gegenwärtigen Entwicklung entsprechender zu bearbeiten.

W. O.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

NOV -4 1912
UNIV. OF MICH.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Grossenhain, G. BREDIG in Karlsruhe i. B.
H. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem,
A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig,
H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin,
A. A. NOYES in Boston, O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Graz,
SIR W. RAMSAY in London, TH. W. RICHARDS in Cambridge, R. SCHIFF in Pisa,
T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Riga, R. WEGSCHEIDER in Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

GEH. REGIERUNGSRAT O. UNIVERS.-PROF. IN LEIPZIG

LXXX. BAND. 6. HEFT

MIT 28 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1912

Ausgegeben am 15. Oktober 1912.